

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Univerzitní studijní programy

Centrum nanotechnologií

Mikrodefekty v monokrystalech Czochralskiho křemíku

Microdefects in Czochralski single-crystal silicon

Autor:

Bc. Dušan Poštulka

Vedoucí práce:

Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.

Datum odevzdání:

15. 5. 2019

Ostrava 2019

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Univerzitní studijní programy
Centrum nanotechnologií

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Dušan Poštulka**
Studijní program: N3942 Nanotechnologie
Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie
Téma: **Mikrodefekty v monokrystalech Czochralského křemíku**
Microdefects in Czochralski single-crystal silicon
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je studium mikrodefektů v N-typu křemíkových monokrystalech připravených růstem Czochralského metodou.

Teoretická část práce se bude věnovat problematice vzniku a rozložení mikrodefektů v krystalech, jejich zviditelnění a hodnocení.

V rámci experimentální části práce bude charakterizován axiální a radiální profil mikrodefektů v krystalech legovaných fosforem, antimonem a arsenem s využitím optické a elektronové mikroskopie. Experimentální výsledky budou diskutovány s ohledem na teorii vzniku mikrodefektů. Závěrem práce bude celkový obrazec rozložení mikrodefektů v krystalech, ze kterého vzejdou doporučení pro technologii tažení monokrystalů.

Diplomová práce bude realizována ve spolupráci se společností ON Semiconductor, Rožnov pod Radhoštěm.

Seznam doporučené odborné literatury:

LINDROOS, V., TILLI, M., LEHTO, A., MOTOOKA, T. Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies. William Andrew Applied Science publishers, 2010. 280 p. ISBN 9780080947723.

VORONKOV, V., FALSTER, R. Dopant effect on point defect incorporation into growing silicon crystal. Journal of Applied Physics 2000, Vol. 87 (9), p. 4126-4129.

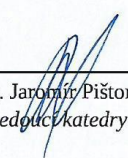
ZENG, Y., CHEN, J., MA, X., ZENG, Z., YANG, D. Grown-in defects in heavily phosphorus-doped Czochralski silicon. Physica B 2009, Vol. 404, p. 4619-4621.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.**

Datum zadání: 29.11.2018

Datum odevzdání: 15.05.2019



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry



Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Prohlášení spolupracující společnosti ON Semiconductor Czech Republic o
souhlasu se zveřejněním diplomové práce

Autor diplomové práce: Bc. Dušan Poštulka

Školitel: Ing. David Lysáček, Ph.D.

V Rožnově p. R. dne 9.5.2019

Podpis pověřeného zástupce společnosti ON Semiconductor Czech Republic:

.....



Diplomová práce „Mikrodefekty v monokrystalech Czochralského křemíku“ byla vypracována ve spolupráci se společností ON Semiconductor Czech Republic.

Vedoucí práce v rámci ON Semiconductor Czech Republic: Ing. David Lysáček, Ph. D.

Doporučená literatura:

PÁNEK, P. a kol. Základy technologie výroby polovodičů. Brno, Akademické nakladatelství CERM, 2013, 373 s..

VÁLEK, L. and J. ŠIK. Defect Engineering During Czochralski Crystal Growth and Silicon Wafer Manufacturing. In: KOLESNIKOV, N. Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation. InTech, 2012, 43-70 p., ISBN 978-953-307-610-2.

VÁLEK, L., J. ŠIK and D. LYSÁČEK., Enhanced Oxygen Precipitation during the Czochralski Crystal Growth. Solid State Phenomena 131-133, 2008, 167-174 p.

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|--|
| 1. Titulní list | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání DP | 7. Obsah DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Textová část DP |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Seznam použité literatury |
| 5. Prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP | 10. Přílohy |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP.

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP.

ad 5) V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 7) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 8) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 9) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

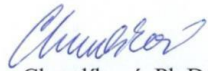
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty navazujícího magisterského studijního programu Nanotechnologie Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2018/2019.

Ostrava 30. 11. 2018


Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium
VŠB-TU Ostrava

Místopřísečné prohlášení:

Prohlašuji, že jsem celou práci včetně příloh vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne 15.5. 2019

.....

Prohlašuji, že:

- Jsem byl seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 ods. 3).
- Souhlasím s tím, že bakalářskou práci bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci, nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněná v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- Beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne: 15.5. 2019

Podpis:

Jméno a příjmení autora práce: Dušan Poštulka

Adresa trvalého pobytu autora práce: Na Žižkově 253/4, Ostrava-Plesná, 72527

Anotace

Tato práce je věnována studiu mikrodefektů v monokrystalech Czochralského křemíku s dopanty typu N. Charakterizace distribuce a charakteru mikrodefektů v křemíkových deskách byla provedena pomocí optického mikroskopu a skenovacího elektronového mikroskopu. Diplomová práce byla vytvořena za podpory společnosti ON Semiconductor Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm.

Klíčová slova

křemíková deska; mikrodefekty; Voronkovova teorie

Abstract

The diploma thesis is devoted to the study of microdefects in N-type Czochralski single-crystal silicon. Characterization of defects type and distribution was made using an optical microscope with differential interference contrast and scanning electron microscopy. This diploma thesis was created with the support of ON Semiconductor Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm.

Keywords

silicon wafer; microdefects; Voronkov theory

Rád bych zde poděkoval své vedoucí diplomové práce Ing. Karle Čech Barabaszové, Ph.D. za vedení této práce, cenné rady a připomínky. Zároveň mnohokrát děkuji svému odbornému školiteli za firmu ON Semiconductor Czech Republic Ing. Davidu Lysáčkovi, Ph.D. za odborné vedení této práce, diskuse, rady, nápady a připomínky. Nelze nepoděkovat také mnohým dalším kolegům z firmy ON Semiconductor Czech Republic, kteří mi byli vždy nápomocni při tvorbě teoretické i experimentální části. Jmenovitě bych chtěl poděkovat Ing. Michalu Musilovi, Ph.D., Ing. Janu Hýblovi, Ing. Monice Holešovské, doc. Mgr. Janu Šikovi, Ph.D., Ing. Lukáši Válkovi, Ph.D., Ing. Danielu Benovi a mnoha dalším. Tímto zároveň děkuji společnosti ON Semiconductor Czech Republic za umožnění realizace této práce. Neméně děkuji své rodině a především snoubence Noemce za podporu a pomoc po celou dobu tvorby této práce.

Obsah

Úvod	1
1 Teoretická část	2
1.1 Použití křemíku v polovodičovém průmyslu	2
1.2 Mikrodefekty v monokrystalu křemíku	5
1.2.1 Bodové defekty	5
1.2.2 Čárové defekty	6
1.2.3 Planární defekty	7
1.2.4 Objemové defekty	7
1.2.5 Příměsi v monokrystalu křemíku	8
1.3 Formování mikrodefektů v Czochralskiho krystalu křemíku	10
1.3.1 Voronkovova teorie	11
1.3.1.1 Radiální rozložení parametru ζ	14
1.3.1.2 HPL pásy	15
1.3.2 Defekty swirl, void, COP a FP defekty	17
1.3.3 Precipitace kyslíku	21
1.4 Mikrodefekty v křemíkovém monokrystalu typu-N	31
1.4.1 Mikrodefekty v křemíkovém monokrystalu dopovaném fosforem	33
1.5 Laserová analýza a metody zvýraznění mikrodefektů	49
1.5.1 Metoda rozptylu laserového paprsku	49
1.5.2 Metody zvýraznění mikrodefektů	50
2 Experimentální část	54
2.1 Analýza desek z fosforem dopovaného monokrystalu	57
2.1.1 Analýza referenčních desek	57
2.1.2 Analýza desek po precipitačním testu	59
2.1.2.1 Analýza mikrodefektů	62
2.1.3 Analýza desek po OISF testu	65
2.1.4 Analýza desek po OISF testu s nukleačním žíháním	69
2.1.5 Analýza povrchu metodou rozptylu laserového paprsku	71
2.1.6 Vliv rychlosti tažení, obsahu kyslíku a rezistivity	72
2.1.7 Dílčí shrnutí výsledků	75
2.2 Analýza desek z arsenem dopovaného monokrystalu	76
2.2.1 Analýza referenčních desek	76

2.2.2 Analýza desek po precipitačním testu	78
2.2.2.1 Analýza mikrodefektů	81
2.2.3 Analýza desek po OISF testu	82
2.2.4 Analýza desek po OISF testu s nukleacním krokem	84
2.2.5 Analýza povrchu desek metodou rozptylu laserového paprsku	86
2.2.6 Vliv rychlosti tažení, obsahu kyslíku a rezistivity	87
2.2.7 Dílčí shrnutí výsledků	90
2.3 Analýza desek z antimonem dopovaného monokrystalu	91
2.3.1 Analýza referenčních desek	91
2.3.2 Analýza desek po precipitačním testu	93
2.3.2.1 Analýza mikrodefektů	96
2.3.3 Analýza desek po OISF testu	97
2.3.4 Analýza desek po OISF testu s nukleacním žíháním	100
2.3.5 Analýza povrchu desek metodou rozptylu laserového paprsku	106
2.3.6 Vliv rychlosti tažení, obsahu kyslíku a rezistivity	107
2.3.7 Dílčí shrnutí výsledků	110
3 Závěr	111
4 Literatura	114

Seznam použitého označení a zkratk:

zkratka	význam	význam v angličtině
ASTM	norma Americké společnosti pro testování a materiály	American Society for Testing and Materials
BMD	objemový mikrodefekt	bulk microdefect
COP	částice pocházející z růstu krystalu	crystal originated particle
CZ	Czochralski	Czochralski
DFT	teorie funkcionálu hustoty	density functional theory
EDS	energieově disperzní spektroskopie	energy dispersive spectroscopy
FP	flow pattern defekt	flow pattern defect
FZ	zonální tavení	float-zone
MOS-FET	tranzistor řízený polem se strukturou kov-oxid-polovodič	metal-oxide-semiconductor field-effect-transistor
N-typ	typ vodivosti	
OISF	oxidací indukované vrstevné chyby	oxidation induced stacking faults
OM	optický mikroskop	optical microscope
P-typ	typ vodivosti	
RTG	rentgen	
RTP	rychlý teplotní proces	rapid thermal processing
SAED	elektronová difrakce ve vybrané oblasti	selected area electron diffraction
SEM	skenující elektronový mikroskop	scanning electron microscopy
SiP	precipitát z atomů křemíku a fosforu	
TEM	transmisní elektronový mikroskop	transmission electron microscopy
VLSI	velmi vysoká míra integrace	very-large-scale integration

Úvod

Celé dekády se nespočet vědců a techniků snaží v polovodičovém průmyslu připravit materiál s nulovým počtem nežádoucích defektů, které narušují elektrické vlastnosti materiálu popřípadě mohou narušovat přípravu struktur v aktivní vrstvě polovodičového substrátu. Příkladem může být defekt označovaný zkratkou COP (z *ang.* Crystal Originated Particle) na povrchu křemíkové desky, který může způsobit například nehomogenitu ve vrstvě hradlového oxidu v MOS-FET (z *ang.* Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor).

Diplomová práce se zaměřuje na analýzu mikrodefektů v křemíkových monokrystalech dopovaných dopanty typu N. Silně dopované křemíkové desky N-typem dopantu bývají používány jako substráty pro epitaxní vrstvy, které jsou využívány pro výrobu vysoce výkonných elektronických součástek.

Teoretická část popisuje vznik mikrodefektů v monokrystalech Czochralskiho křemíku podle Voronkovovy teorie a poskytuje přehled o dosavadním stavu vědomostí mikrodefektů v monokrystalech křemíku dopovaných dopanty typu N.

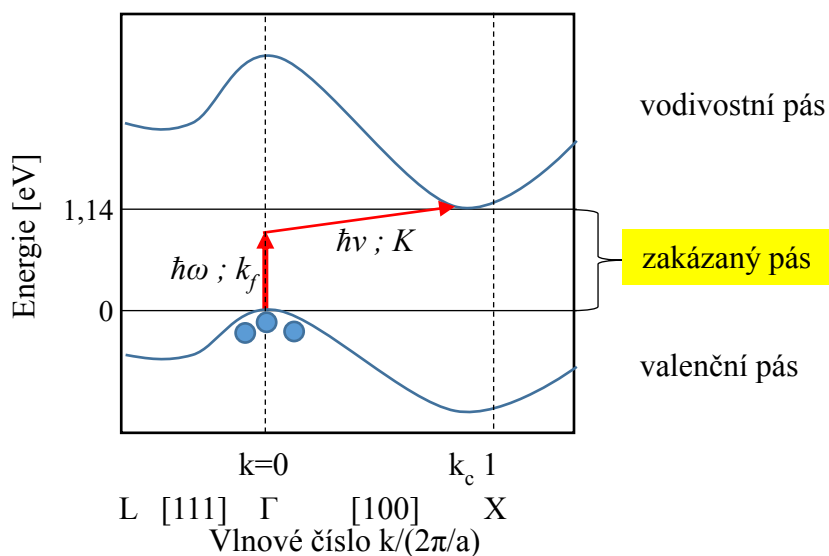
Experimentální část popisuje provedené experimenty, kterými byly vysokoteplotní operace žíhání a termická oxidace. V průběhu vysokoteplotních operací dochází k nárůstu a zvýraznění mikrodefektů pro možnost jejich analýzy na optickém mikroskopu. Majoritně se experimentální část zabývá distribucí objemových a povrchových mikrodefektů v Czochralskiho monokrystalech křemíku, které byly dopovány fosforem, arsenem a antimonem. Na základě porovnání výsledků s odbornou literaturou byly vyneseny závěry.

1 Teoretická část

Základními charakteristikami křemíku je jeho umístění v periodické tabulce prvků ve 4.A skupině mezi polokovy, diamantová krystalografická struktura, mřížková konstanta 0,357 nm [1] a zakázaný pás 1,14 eV (při 300 K) [2].

1.1 Použití křemíku v polovodičovém průmyslu

Jak již název napovídá, polovodičový průmysl je zaměřený na výrobu polovodičů. Polovodič se liší od vodiče a izolantu mnoha vlastnostmi. Nejdůležitější vlastnost je právě princip vedení elektrického proudu. V polovodiči a izolantu existují tzv. *pásky zakázaných energií*. Z kvantověmechanických výpočtů interakce vodivostních elektronů s iontovými zbytky vyplývá, že v případě polovodičů a izolantů existují energetické oblasti, kde neexistuje vlnové řešení Schrödingerovy rovnice. Pásová struktura křemíku je na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1: Náznový pásový E-k diagram podobný křemíku s omezením na jeden vodivostní a jeden valenční energiový pás. Modré tečky ve valenčním pásu znázorňují elektrony. a označuje mřížkovou konstantu.

Konkrétně v případě křemíku se jedná o polovodič s *nepřímým přechodem*. „Nepřímý přechod“ označuje stav, kdy globální minimum vodivostního pásu (též označováno jako *hrana*

vodivostního pásu) a globální maximum valenčního pásu (též označováno jako *hrana valenčního pásu*) neleží v E-k diagramu na jedné myšlené vertikální přímce.

V případě nepřímého přechodu se velikost zakázaného pásu může měřit absorpcí fotonu nebo z údajů teplotní závislosti elektrické vodivosti polovodiče. Podmínkou nepřímého přechodu, je mimo absorpce energie, vznik nebo zánik *fononu* (kvazičástice - kvantum vibrační energie krystalové mříže). V obou případech je výsledkem excitace elektronu (za současného vzniku díry) a jeho přechod do vodivostního pásu. Přítomnost fononu umožňuje změnu vlnového vektoru, čímž je splněna podmínka zachování vlnového vektoru. Společně se splněním podmínky zachování energie, je mezipásový přechod umožněn [2].

Na obrázku 1.1 je znázorněn červenými šipkami přechod elektronu z valenčního do vodivostního pásu. Konkrétně tento příklad z obrázku 1.1 naznačuje umožnění přechodu elektronu díky absorpci energie fotonu a energie fononu [3]. Tento typ přechodu popisuje následující text.

$$E_g = E_f + E_{fonon} \rightarrow E_g = \hbar\omega + \hbar\nu \quad (1)$$

Rovnice (1) popisuje podmínku zachování energie, kde ω je frekvence fotonu, ν je frekvence fononu a \hbar je redukovaná Planckova konstanta. Jestliže má fonon rychlosti blízké rychlosti zvuku [3], pak je jeho energie E_{fonon} přibližně 0,01 – 0,03 eV [2], což znamená, že při šířce zakázaného pásu křemíku $E_g(\text{Si}) = 1,14$ eV (při teplotě 300 K) lze psát, že $E_g(\text{Si}) \gg E_{fonon}$ [2].

$$\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_f + \mathbf{K} \cong \mathbf{K} \quad (2)$$

Rovnice (2) popisuje zachování vlnového vektoru, kdy vlnový vektor fotonu \mathbf{k}_f je v oblasti vhodných energií k přechodu zakázaného pásu křemíku téměř nulový a \mathbf{k}_c je vlnový vektor potřebný pro přechod z bodu Γ do minima vodivostního pásu. Splnění podmínky zachování vlnového vektoru umožňuje fonon s vlnovým vektorem \mathbf{K} , kdy $\mathbf{K} \gg \mathbf{k}_f$. Z rovnice (2) vyplývá, že $\mathbf{K} \approx \mathbf{k}_c$ což odpovídá obrázku 1.1.

Toto pojednání o nepřímém přechodu zakázaného pásu křemíku lze sumarizovat tak, že excitace elektronu z valenčního do vodivostního energetického pásu je 4 částicový proces. Iniciační částicí je zde foton, kdy jeho absorpcí materiálem dochází k excitaci elektronu (za vzniku díry). Čtvrtou částicí (kvazičásticí) je fonon.

Je vhodné zmínit také druhou variantu uskutečnění nepřímého přechodu, kdy přechod elektronu je umožněn absorpcí energie fotonu (musí platit $E_f > E_g$) společně s uvolněním energie již dříve vzniklého fononu například důsledkem dostatečné teploty materiálu. Rovnice (2) by zůstala nezměněna a rovnice (1) by v tomto případě vypadala [2]:

$$E_g = E_f - E_{fonon} \rightarrow E_g = \hbar\omega - \hbar\nu \quad (3)$$

Do teď zde byl diskutován případ pouze jednoho přechodu, přechodu s nejnižší potřebnou energií, nicméně je třeba mít na paměti, že obecně může docházet k přechodům mezi všemi body valenčního a vodivostního pásu, pokud daný mezipásový přechod splňuje podmínky zachování vlnového vektoru a energie [2].

Vedení elektrického proudu v polovodivém křemíku bez příměsí a s příměsí

Krystal polovodivého křemíku bez příměsí se při absolutní nule chová jako izolant. Při teplotách vyšších než 0 K dochází tepelnou excitací elektronů k vedení elektrického proudu. Vedení elektrického proudu v polovodičích probíhá jednoduše řečeno neustálým „přeskakováním“ elektronů ke kladně nabitým *iontovým zbytkům*. Iontový zbytek označuje atom s chybějícím elektronem jinými slovy kation. Zde se zavádí pojem *díra* - kladná imaginární částice vzniklá uvolněním elektronu z meziatomární vazby. Zaplňování kladně nabitých děr záporně nabitými elektrony se označuje pojmem *rekombinace*. Vedení elektrického proudu rekombinačním mechanismem v polovodiči bez příměsí se označuje pojmem *vlastní vodivost*.

Substitucí atomu příměsí za čtyřvazný atom křemíku (skupina 4.A v periodické soustavě prvků) do krystalové mříže, nastává v krystalu stav, kdy navázanému příměšovému atomu z 3.A skupiny (bor s 3 vazebnými elektrony) chybí 1 elektron na vytvoření kovalentní vazby s okolními 4 atomy křemíku. Přiložení elektrického napětí ke krystalu se substitucí boru za křemík má za následek majoritní vedení proudu pomocí děr – zavádí se pojem *děrová vodivost*. Polovodič využívající majoritně děrovou vodivost se označuje jako *polovodič typu P*. V případě substituce atomů z 5.A skupiny (fosfor, arsen, antimon s 5 vazebnými elektrony) dochází po přiložení elektrického proudu k vedení majoritně elektrony – *elektronová vodivost*. Polovodič využívající majoritně elektronovou vodivost se označuje jako *polovodič typu N*. Polovodiče dopované příměsemi využívají vedle vlastní vodivosti také tzv. *nevlátní vodivost* způsobenou použitím vhodných příměsí.

1.2 Mikrodefekty v monokrystalu křemíku

V Czochralskiho krystalech křemíku se může vyskytovat mnoho různých mikrodefektů. Některé defekty mají původ přímo v tažení krystalu, jiné v technologických krocích vedoucích k výsledné křemíkové desce, popřípadě k výsledným elektronickým součástkám. Všechny tyto defekty mohou narušovat elektrické vlastnosti materiálu, popřípadě mohou narušovat přípravu struktur výsledných elektronických součástek. Defekty vyskytující se v křemíkových krystalech, respektive deskách, se běžně dělí na bodové, čárové, planární a objemové defekty, takové rozdělení je využito i zde v následujícím textu.

1.2.1 Bodové defekty

Atom v intersticiální poloze

Atom je v intersticiální poloze, jestliže se nachází mimo polohu krystalové mříže. V případě krystalu křemíku je *vlastní* intersticiální atom atom křemíku, který je mimo svou mřížovou polohu. *Nevlastní* intersticiální atom je v krystalu křemíku každý atom mimo mřížovou polohu, který není atom křemíku.

Vakance

Vakance označuje prázdné místo po uvolněním atomu v krystalové mříži. Vakance tudíž také znamená místo v krystalické mříži, kde nejsou nasycené chemické vazby okolních atomů. Nenasycené vazby umožňují vakancím nabývat nenulového náboje.

Substituce

Substitucí se označuje situace, kdy je atom krystalické mříže nahrazen jiným atomem, kromě křemíku, například atomem dopantu.

Frenkelova porucha

Frenkelova porucha nebo také Frenkelův mechanismus označuje situaci, kdy atom se přesune z mřížové polohy do intersticiální polohy, čímž vytvoří vakanci.

Schottkyho porucha

Schottkyho porucha označuje situaci, kdy se atom z mřížové polohy uvolní a přesune se na povrch krystalu nebo desky. Tento jev může v křemíkovém CZ monokrystalu nastat pouze v blízkosti povrchu krystalu nebo desky [4].

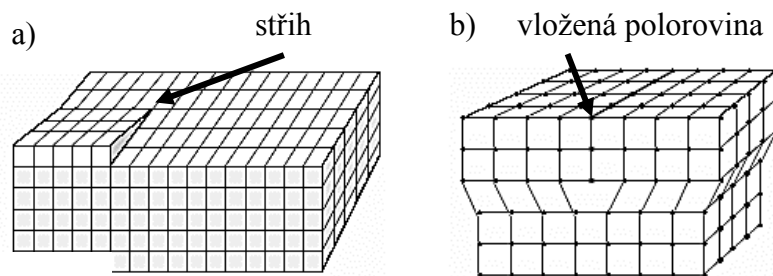
1.2.2 Čárové defekty

Šroubová dislokace

Šroubovou dislokaci si lze představit jako situaci, kdy konečně velký krystal z jednoho kraje rozstříhneme a posuneme jednu část ve směru stříhu o jednu či více atomových rovin vůči druhé viz. obrázek 1.2a).

Hranová dislokace

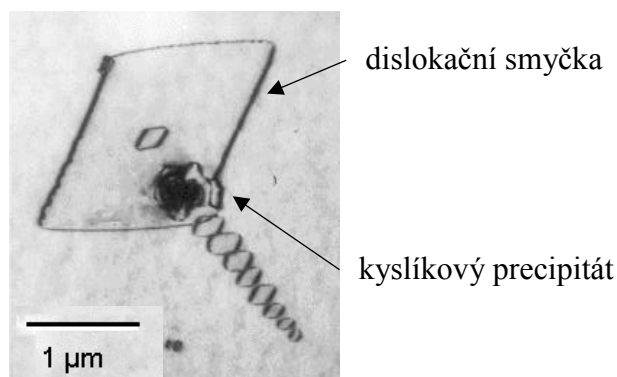
Hranovou dislokaci si lze představit jako situaci, kdy konečně velký krystal z jednoho kraje „rozstříhneme“ a vložíme jednu polovinu atomů viz. obrázek 1.2b).



Obrázek 1.2: Schématické obrázky a) šroubové dislokace a b) hranové dislokace.

Dislokační smyčka

Dislokační smyčka označuje hranové dislokace, které tvoří smyčku. Taková smyčka se svým tvarem může blížit kruhu nebo n-úhelníkům. Tvar smyček je dán krystalografií materiálu. Obrázek 1.3 je příkladný snímek dislokační smyčky kolem kyslíkového precipitátu [5].



Obrázek 1.3: Snímek dislokačních smyček kolem kyslíkového precipitátu [5].
Copyright Strunk.

1.2.3 Planární defekty

Vrstevné chyby lze rozdělit na *extrinsické* a *intrinsické*. Slovo „extrinsické“ označuje stav, kdy jedna krystalografická rovina v krystalu je navíc. Pokud bychom měli 3 střídající se roviny ABC, pak extrinsická vrstevná chyba by znamenala například následující změnu ve střídání krystalografických rovin v krystalu: ...ABCBABCABC...

Význam intrinsické vrstevné chyby spočívá v chybějící krystalografické rovině v krystalu. Pokud bychom měli opět 3 střídající se roviny ABC, pak intrinsická vrstevná chyba by znamenala například následující změnu ve střídání krystalografických rovin v krystalu: ...ABCACABC...

1.2.4 Objemové defekty

Vakantní objemové defekty

Defekty void označují aglomeráty vakancí v objemu krystalu. Většinou mají tvar blízký oktaedru, jehož stěny jsou rovnoběžné s rovinami (111).

Defekty COP označují defekty void na povrchu krystalu.

Flow pattern defects jsou defekty, které mají tvar lomenného oblouku, kdy u vrcholu lomenného oblouku uvnitř je void. Nejedná se o růstový defekt, ale o defekt způsobený leptáním vzorku. Dále v práci budou flow pattern defects označovány zkratkou FP defekty.

Intersticiální objemové defekty

Defekty *A-swirl* označují dislokační smyčky nebo jejich shluky. Defekty *B-swirl* označují aglomeráty intersticiálů.

Původ defektů swirl, void, COP a flow pattern defektů je detailněji rozebrán v podkapitole 1.3.2.

Kyslíkové precipitáty

Jako kyslíkové precipitáty v Czochralskiho monokrystalech křemíku se označují objemové mikrodefekty složené z intersticiálních atomů kyslíku a křemíku, které společně vytvářejí tzv. kyslíkové precipitáty s chemickým složením SiO_x , kdy $x \in (1;2)$. Kyslíkové precipitáty jsou detailněji rozebrány v podkapitole 1.3.3.

1.2.5 Příměsi v monokrystalu křemíku

Mezi příměsi v Czochralskiho monokrystalech se v první řadě řadí dopující prvky z 3. a 5.A skupiny periodické soustavy prvků. Po dopantech se mezi nejzásadnější příměsi řadí prvky, které se mohou do krystalu zabudovat v průběhu tažení – kyslík, dusík, uhlík. Kyslík se do krystalu dostává z natavovaného křemenného kelímku a může být využit pro *intrinsickou getraci* atomů přechodných kovů (intrinsická getrace je vysvětlena blíže v podkapitole 1.3.3). Dusík se někdy používá jako atmosféra v tažičce. Zdrojem uhlíku v monokrystalu jsou topná tělesa v tažičce.

Kyslík

Původ kyslíku v Si krystalu je v natavování křemenného kelímku taveninou při procesu růstu krystalu. Z veškerého obsahu kyslíku v tavenině se do krystalu zabuduje jen přibližně 1 % [6], zbytek se z taveniny odpaří do okolní atmosféry. Samostatné atomy kyslíku jsou v Si krystalu většinou v intersticiální poloze. Koncentrace kyslíku v dopovaném krystalu Czochralskiho křemíku bývá přibližně v rozsahu 5 – 40 ppm, který odpovídá rozsahu $2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ - $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($1 \text{ ppm} \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) [4,7].

Atomy kyslíku bývají v křemíku původcem různých defektů, nejdůležitějšími jsou *kyslíkové precipitáty* a elektricky aktivní *termodonory* [8]. Dále se atomy kyslíku mohou vázat s bodovými defekty, například s Si intersticiály (I) a vakancemi (V) za vzniku I_mO_n a V_mO_n komplexů ($m, n =$

1 až 6), které mohou hrát roli například ve vzniku precipitátů kyslíku [9]. Atomy kyslíku se mohou také vázat s atomy dopantů, které jsou v intersticiální poloze (příklady dopantů, které vytváří s kyslíkem komplexy: bor, arsen, antimon). Mohou vznikat také složitější komplexy, například kyslík s vakancí a dopantem typu N [10].

Shlukování intersticiálního kyslíku je umožněno díky jeho přesycení v krystalickém křemíku. Přesycení kyslíku se určuje z poměru C_{ox}/C_{ox}^{eq} . Tuto hnací sílu lze ukázat i na termodynamické rovnici, kde hnací síla vyjádřena změnou Gibbsovy energie ΔG_v , je funkcí koncentrace kyslíku C_{ox} [11]:

$$\Delta G_v = N \cdot k \cdot T \cdot \ln \left[\left(\frac{C_{ox}}{C_{ox}^{eq}} \right) \left(\frac{C_v}{C_v^{eq}} \right)^{n_v} \left(\frac{C_I}{C_I^{eq}} \right)^{-n_i} \right] \quad (7)$$

kde N je počet atomů kyslíku, k je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota, C_{ox} je koncentrace kyslíku, C_{ox}^{eq} je rovnovážná koncentrace kyslíku, C_v je koncentrace vakancí, C_v^{eq} je rovnovážná koncentrace vakancí, C_I je koncentrace Si intersticiálů, C_I^{eq} je rovnovážná koncentrace Si intersticiálů, n_i je počet emitovaných křemíkových intersticiálů, n_v je počet absorbovaných vakancí precipitátem [12].

Dusík

Dusík se dostává do křemíkové taveniny z dusíkové atmosféry, kterou je tažička proplachována při tažení krystalu (dusík se k proplachování využívá, protože se blíží vlastostem inertního plynu, častěji se již využívá k proplachování inertní vzácný plyn – argon). Další možností je vložení pevného nitridu křemičitého společně s polykrystalickým křemíkem jako vsádky do křemenného kelímku pro roztavení. Atomy dusíku zaujímají v krystalu křemíku intersticiální polohy, v substitučních polohách se nachází přibližně jen 5 % atomů [4].

Dusík vytváří komplexy s jinými intersticiálními atomy. Dusík se například váže s jiným atomem dusíku, s vakancemi, intersticiálními atomy křemíku a kyslíkem [9]. Ve sloučenině s kyslíkem může vytvořit elektricky aktivní komplexy – termodonory. Dopování dusíkem se využívá při růstu monokrystalu zonální tavbou, kde se využívá pro zvýšení odolnosti proti plastické deformaci krystalu [4]. V Czochralského krystalech dopovaných dusíkem mohou vznikat při

teplotách žhání nad 1000 °C N₂-V₂-O komplexy, které mohou být zárodkem pro kyslíkovou precipitaci [13].

Uhlík

Standardní koncentrace uhlíku v krystalu křemíku bývá nižší než 0,5 ppm [7]. Nejčastěji jsou zdrojem uhlíku grafitové části topné zóny. Odpařující se kyslík z taveniny může reagovat s grafitem za vzniku plynného oxidu uhelnatého, který se následně rozpouští v tavenině křemíku a z taveniny se poté atomy uhlíku zabudovávají do rostoucího monokrystalu. Koncentrace menší než $2,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ má velmi malý dopad na vlastnosti křemíkového monokrystalu, respektive křemíkových desek [7]. Avšak větší koncentrace uhlíku v krystalu křemíku než $2,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ může způsobit zvýšenou precipitaci kyslíku [4, 7, 11].

1.3 Formování mikrodefektů v Czochralskiho krystalu křemíku

Vznik mikrodefektů a jejich zabudování do krystalu popisuje hned několik teorií. Pravděpodobně nejuznávanější teorií je Voronkovova teorie z roku 1982 [14].

V tabulce 1 je znázorněný přehled článků autorů zabývajících se teorií vzniku mikrodefektů v monokrystalech křemíku. Články jsou rozděleny podle poměru koncentrace vlastních intersticiálů a vakancí na fázovém rozhraní krystal/tavenina. Právě neshoda v poměru koncentrací bodových defektů na fázovém rozhraní autory rozdělila do 3 názorových větví. Nutno dodat, že Voronkov v roce 2008 uvedl [15], že na fázovém rozhraní je vyšší koncentrace vakancí než vlastních intersticiálů.

Tabulka 1: Přehled publikací pojednávajících o teorii mikrodefektů [16].

$C_I \gg C_V$	$C_I \ll C_V$	$C_I = C_V$
1975 Foell et al: Interstitials	1973 de Kock: Vacancies	1965 Plaskett: Microdefects
1977 Foell, Goesele, Kolbesen: In equilibrium	1978 Van Vechten: cavity model	1977 Sirtl: Local equilibrium
1976 Petroff/de Kock: Impurity Clustering	1976 Chikawa/Shirai: Interstitials by Local Remelting	1977 Hu: Recombination Energy
	1983 Abe, Harada/Chikawa: Thermal Gradient	1981 Roksnoer et al: D-Defect
		1982 Voronkov: Thermodiffusion
		1985 Tan et al: Local equilibrium
		1990 Ryata et al: COP
		1995 Itsumi et al: Voids
		1994 Habu: Up hill diffusion
		1994 Brown: Thermodiffusion
		1995 Ammon: Voronkov's Parameter
		1980 de Kock/van de Wijgert
		1984 Roksnoer: Carbon

1.3.1 Voronkovova teorie

Voronkov odvodil v roce 1982 podmínku [14], na základě které dokázal určit, zdali daný krystal při daných podmínkách růstu bude vakantním (přesycený vakancemi), intersticiálním (přesycený vlastními intersticiály křemíku), či smíšeným typem (krystal obsahující část přesycenou vakancemi i část přesycenou vlastními intersticiály) [17]. Celý Voronkovův model lze rozdělit do 3 úrovní [4]:

1. Zabudování vlastních intersticiálních atomů křemíku a vakancí do krystalu.
2. Rekombinace, difúze a transport bodových defektů v krystalu.
3. Nukleace a růst defektů intersticiálního (např. A a B-defekty) a vakantního typu (D-defekty).

Formování vlastních intersticiálů v krystalu poblíž fázového rozhraní nastává transferem křemíkových atomů z taveniny [18].

Na fázovém rozhraní jsou do krystalu zabudovávány vakance. Vysoká difuzivita bodových defektů při teplotě blízké teplotě tavení křemíku T_m ($\approx 1420^\circ\text{C}$) a jejich blízkost fázovému rozhraní krystal/tavenina efektivně funguje jako „zdroj a konzument“ bodových defektů zároveň, což jim umožňuje existovat společně v rovnovážné koncentraci [4, 15].

Koncentrace bodových defektů se mění v průběhu chlazení krystalu, které je způsobeno samotným tažením krystalu. Předpokládá se, že rychlost rekombinace mezi vakancemi a vlastními intersticiály je dostatečně velká k udržení velikosti hodnoty parametru $C_I C_V$ blízké s hodnotou tohoto parametru v rovnováze $C_I^{eq} C_V^{eq}$ (zákon působících hmot z *ang. mass action law*). Když se hodnoty rovnovážných koncentrací prudce sníží z důvodu snížení teploty, hodnota parametru $C_I^{eq} C_V^{eq}$ prudce klesne, a jeden druh bodových defektů zanikne rekombinací a druhý zůstane. Při $T < T_m$ může rekombinaci „přežít“ pouze jeden typ defektu a sice typ defektu s vyšší počáteční koncentrací. „Přeživší“ typ defektu se následně transportuje do objemu krystalu směrem k hlavě krystalu. Tento transport - tok bodových defektů J_i (i označuje vakance nebo vlastní intersticiály) v ose rostoucího krystalu popisuje rovnice (8) [18]:

$$J_i = -D_i dC_i/dz - D_i C_i d(\varepsilon_i/kT)/dz + vC_i \quad (8)$$

První člen rovnice (8) vychází z prvního Fickova difúzního zákona a popisuje tok defektů podél osy z (směrem od fázového rozhraní krystal/tavenina směrem k hlavě krystalu), kde D_i je difusivita a C_i je koncentrace bodových defektů.

Druhý člen popisuje pohyb bodových defektů vlivem teplotního gradientu, který je úměrný difuzivitě, koncentraci a $d(1/T)/dz$. ε_i je zde parametr reprezentující pohybový driftový koeficient, někdy také označovaný jako „driftová energie“. Druhý člen z rovnice (8) se též označuje jako teplotní drift nebo „teplotní difúze“ a lze také uvést jednodušeji ve formě [18, 19]:

$$-D_i C_i d(\varepsilon_i/kT)/dz = \alpha G C_i \quad (9)$$

kde α je koeficient tepelné difúze a G je teplotní gradient.

Poslední člen popisuje pohyb defektů vlivem pohybu krystalu (rychlost tažení v) vůči fázovému rozhraní [20]. Fickova difúze i teplotní drift se uskutečňují „přeskakováním“ vlastních intersticiálů do sousedních pozic obdobně jako u atomů kyslíku v intersticiálních polohách.

Voronkov udává, že při teplotě tání křemíku T_m jsou rovnovážné koncentrace vakancí $C_V^{eq}(T_m)$ a vlastních intersticiálů $C_I^{eq}(T_m)$ téměř srovnatelné, nicméně hodnota $C_V^{eq}(T_m)$ je o něco málo větší než $C_I^{eq}(T_m)$. Z důvodu vyšší rovnovážné koncentrace vakancí je jejich transport z fázového rozhraní do objemu krystalu převážně dán driftovým tokem, společně s pohybem tažení krystalu. Tok vlastních intersticiálů je dán především difúzí z důvodu jejich vyšší difuzivity $D_I(T_m)$ ve srovnání s vakancemi $D_V(T_m)$ [15]. Níže jsou uvedeny hodnoty pro $C_V^{eq}(T_m)$, $C_I^{eq}(T_m)$, $D_I(T_m)$ a $D_V(T_m)$ podle Nakamury a kol. [21].

$$C_V^{eq}(T_m) = 6,49 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

$$C_I^{eq}(T_m) = 4,84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

$$D_V(T_m) = 4,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_I(T_m) = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

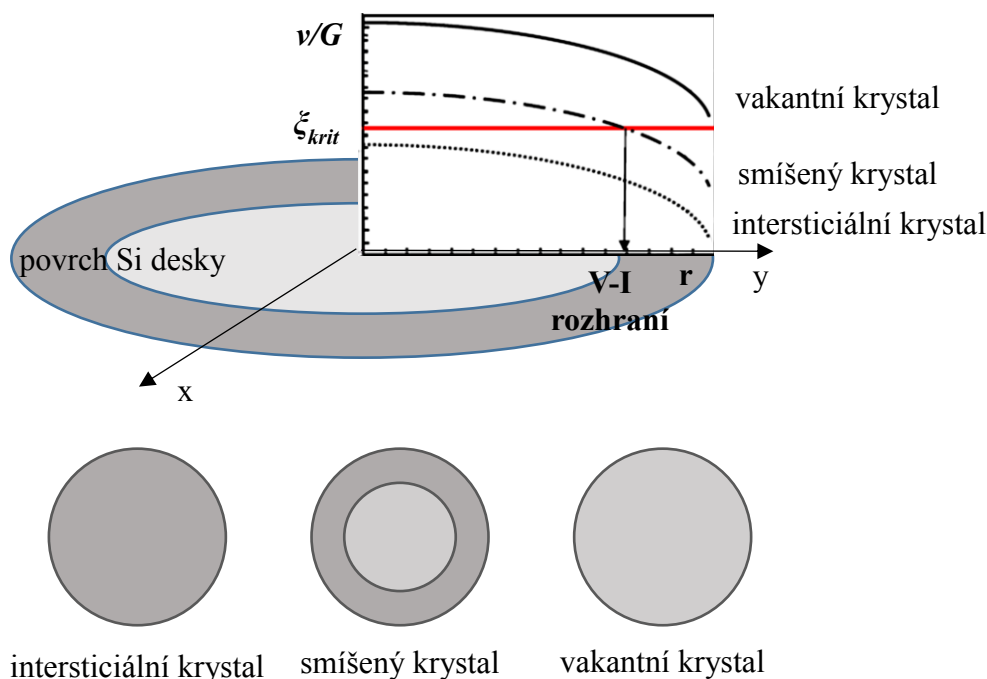
Koncentrační gradient vzniká v krystalu díky rekombinaci, která nastává přibližně 2 cm [20] od fázového rozhraní. Rekombinace vakancí s Si intersticiály zapříčiňuje snížení koncentrace obou těchto bodových defektů. Koncentrační gradient je dán vzdáleností od oblasti, kde proběhla rekombinace. Jelikož je tato vzdálenost dána rychlostí poklesu teploty nad fázovým rozhraním, koncentrační gradient dC_i/dz je úměrný teplotnímu gradientu G [20, 15].

Z předchozích odstavců lze říci, že tok vlastních intersticiálů i vakancí je úměrný teplotnímu gradientu a rychlosti tažení krystalu. Voronkov [14] tedy zavedl $\zeta = v/G$ poměr rychlosti tažení v a teplotního gradientu G , čímž následně definoval podmínku:

zda-li je hodnota ζ větší než kritická hodnota ζ_{krit} , poté bude krystal přesycený vakancemi. Zda-li je hodnota ζ menší než kritická hodnota ζ_{krit} , poté bude krystal přesycený vlastními intersticiály [14]. Publikované hodnoty ζ_{krit} se pohybují v rozsahu $1,2 \cdot 10^{-3}$ až $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [17, 22]. Tato kritická hodnota ζ_{krit} závisí také na použitém simulátoru, který počítá hodnotu teplotního gradientu, dále závisí na typu dopantu a měrném elektrickém odporu krystalu [17, 22].

1.3.1.1 Radiální rozložení parametru ζ

Odstavec výše nebere v úvahu radiální rozložení teplotního gradientu G , který není konstantní z důvodu radiace tepla z taženého krystalu do okolní atmosféry, proto teplotní gradient roste směrem od středu k povrchu krystalu (podél kolmého směru na osu krystalu). Růst teplotního gradientu při předpokladu konstantního radiálního rozložení rychlosti růstu krystalu znamená klesající hodnotu parametru ζ . Pro popis rozložení teplotního gradientu přes plochu křemíkové desky se využívají křivky závislosti parametru ζ na poloměru krystalu r viz. obrázek 1.4.



Obrázek 1.4: Závislost v/G poměru na poloměru Si desky [23].

Copyright Abe.

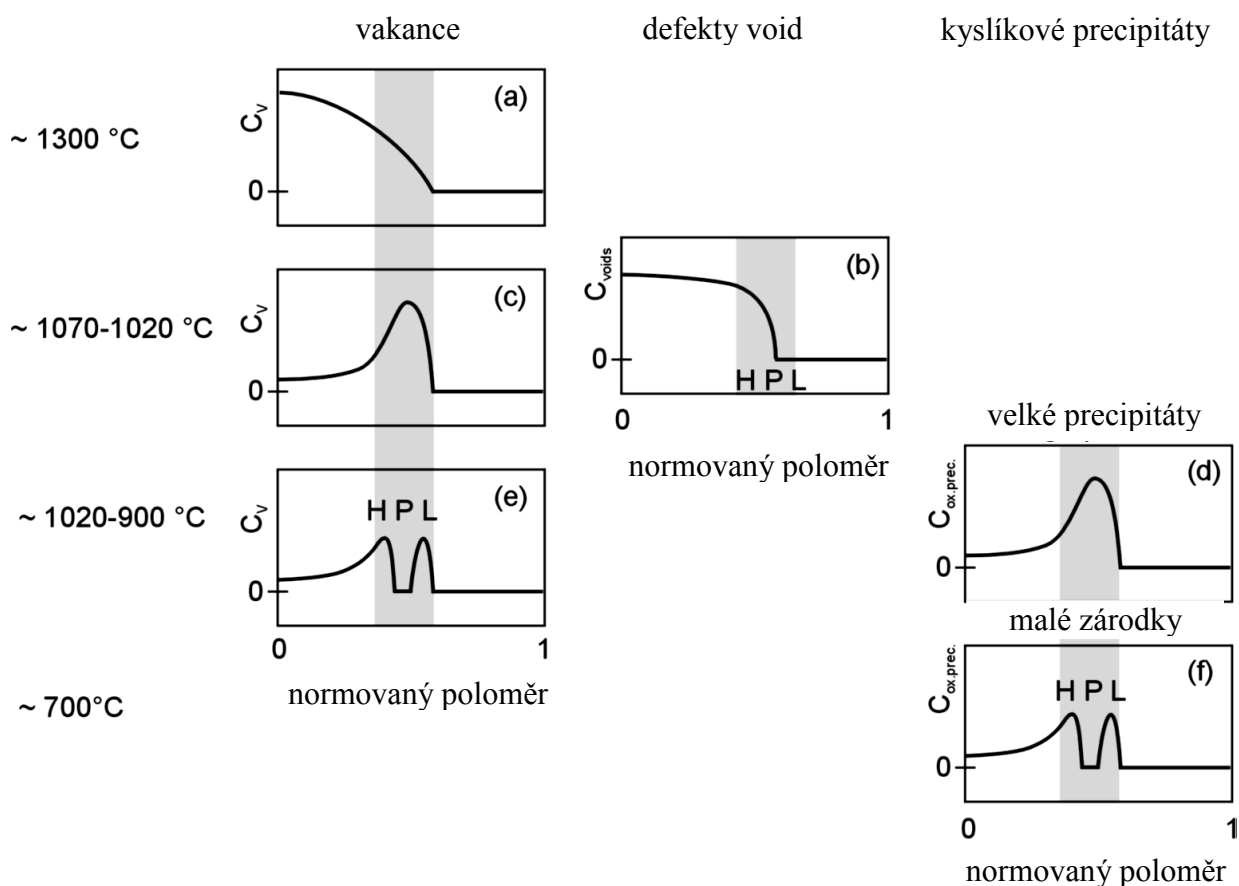
Z obrázku 1.4 vyplývá, že zdali je $\zeta(r)$ křivka nad kritickou hodnotou ζ_{krit} , krystal je v dané výšce v celém průřezu přesycený vakancemi (jedná se o vakantní typ). Zdali je $\zeta(r)$ křivka pod kritickou hodnotou ζ_{krit} , krystal je v dané výšce v celém průřezu přesycený vlastními intersticiály (jedná se o intersticiální typ). Krystal se může stát v dané výšce přes svůj průřez smíšeným, zdali $\zeta(r)$ křivka prochází kritickou hodnotou ζ_{krit} , jak je naznačeno na grafu na obrázku 1.4 [20].

Pokud bychom se zaměřili pouze na smíšený typ krystalu, je vhodné přiblížit formování defektů v okolí rozhraní vakantní a intersticiální části krystalu (zkráceně V-I rozhraní). Smíšeným typem krystalu je zde podle obrázku 1.4 myšleno, že uprostřed krystalu je vakantní jádro a kolem

je intersticiální typ krystalu („intersticiální plášť“). Koncentrace vakancí v intersticiální části krystalu je nulová, obdobně je koncentrace vlastních intersticiálů ve vakantní části nulová. Koncentrace vakancí se zvyšuje od V-I rozhraní směrem ke středu desky, obdobně se zvyšuje koncentrace vlastních intersticiálů od V-I rozhraní směrem k okraji desky [4].

1.3.1.2 HPL pásy

Voronkov [15, 22] dále popsal vývoj mikrodefektů v krystalech při jejich chlazení. Konkrétně se zabýval vývojem koncentrace vakancí, defektů void a kyslíkových precipitátů v závislosti na teplotě a poloměru desek. Jednotlivé závislosti lze vidět na obrázku 1.5 (na obrázku je vždy normovaná velikost poloměru k jedné).

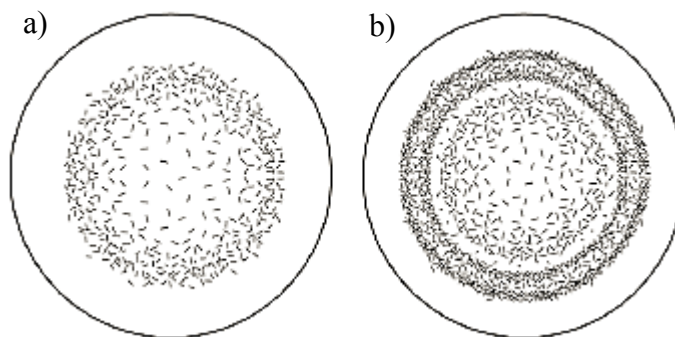


Obrázek 1.5: Schémata distribuce defektů ve smíšeném typu krystalu [4]. Copyright Válek.

Na obrázku 1.5e) lze vidět dva označené píky, jedná se o tzv. HPL pásy, kdy z obrázku vyplývá, že při rozsahu teplot přibližně 1020-900°C dochází k rozdělení píku z obrázku 1.5c) na

dva nové píky. Z obrázku 1.5e) lze dále vidět P-pás, kde je nulová nebo téměř nulová koncentrace vakancí. Při srovnání 1.5e) s 1.5d) lze říci, že v oblasti P-pásu (z obrázku 1.5e) dochází k silné precipitaci kyslíku. Při nižších teplotách dochází obdobně jako na obrázku 1.5e) ke vzniku HPL pásů i v případě distribuce kyslíkových precipitátů při rozsahu teplot kolem 700°C viz. obrázek 1.5f). Experimentálně lze zvýšené množství kyslíkových precipitátů v oblasti H a L-pásu (popřípadě P pásu při vyšší teplotě) ověřit tzv. OISF testem (z ang. Oxidation Induced Stacking Faults). Při pohledu na plochu desky shora tyto HPL pásy by tvořily mezikruží. OISF test spočívá v provedení termické oxidace křemíkové desky (při teplotě přibližně 1000°C), která zapříčiní injekci křemíkových vlastních intersticiálů z rozhraní SiO_2/Si , které následně umožní vznik vrstevných chyb. Těmto vrstevným chybám se říká *oxidací indukované vrstevné chyby*.

Nukleačními centry OISF mohou být právě kyslíkové precipitáty v oblasti HPL pásů. Nukleačními centry OISF mohou být i jiné objemové mikrodefekty, ale předpokládá se, že majoritně se OISF v CZ křemíku indukují na kyslíkových precipitátech. Výskyt OISF v příslušném pásu určuje typ nukleace kyslíkových precipitátů, kdy při jednokrokovém žíhání desky (přibližně 1100°C) dochází ke vzniku precipitátů v P-pásu (viz. obrázek 1.6a) a při dvoukrokovém žíhání (např. 750°C + 1050°C) dochází k precipitaci kyslíku v oblastech H a L pásů a uprostřed desky (viz. obrázek 1.6b). Vrstevné chyby by tedy tvořily tzv. *OISF-prstenec* s OISF uprostřed desky jako na obrázku 1.6b).



Obrázek 1.6: a) OISF uprostřed desky bez prstence; b) OISF uprostřed desky s prstencem OISF kolem [4]. Copyright Válek.

Voronkovova teorie byla široce přijata, čemuž nasvědčuje i fakt, že se často používá jako základ simulačních programů pro růst monokrystalu křemíku. Tyto simulační programy dokáží

modelovat, zda při daných podmínkách tažení dojde ke vzniku aglomerátů/agregátů bodových defektů při Czochralského tažení i v případě tažení zonální tavbou.

1.3.2 Defekty *swirl*, *void*, *COP* a *FP* defekty

Defekty *swirl* jsou mikrodefekty, které vznikají v průběhu růstu krystalu. Defekty *swirl* byly zaznamenány na deskách z FZ krystalů (monokrystaly vytvořeny technologií *Floating Zone*) i z CZ krystalů. Název *swirl* odkazuje na distribuci těchto defektů na povrchu desek, které jsou ve tvaru středově soustředných kružnic viz. obrázek 1.7 [24].



Obrázek 1.7: Defekty *swirl* na křemíkové desce z FZ krystalu zviditelněné dekorací mědi nebo lithiem a následně zaznamenané RTG-topografií [24]. Copyright Tan a kol.

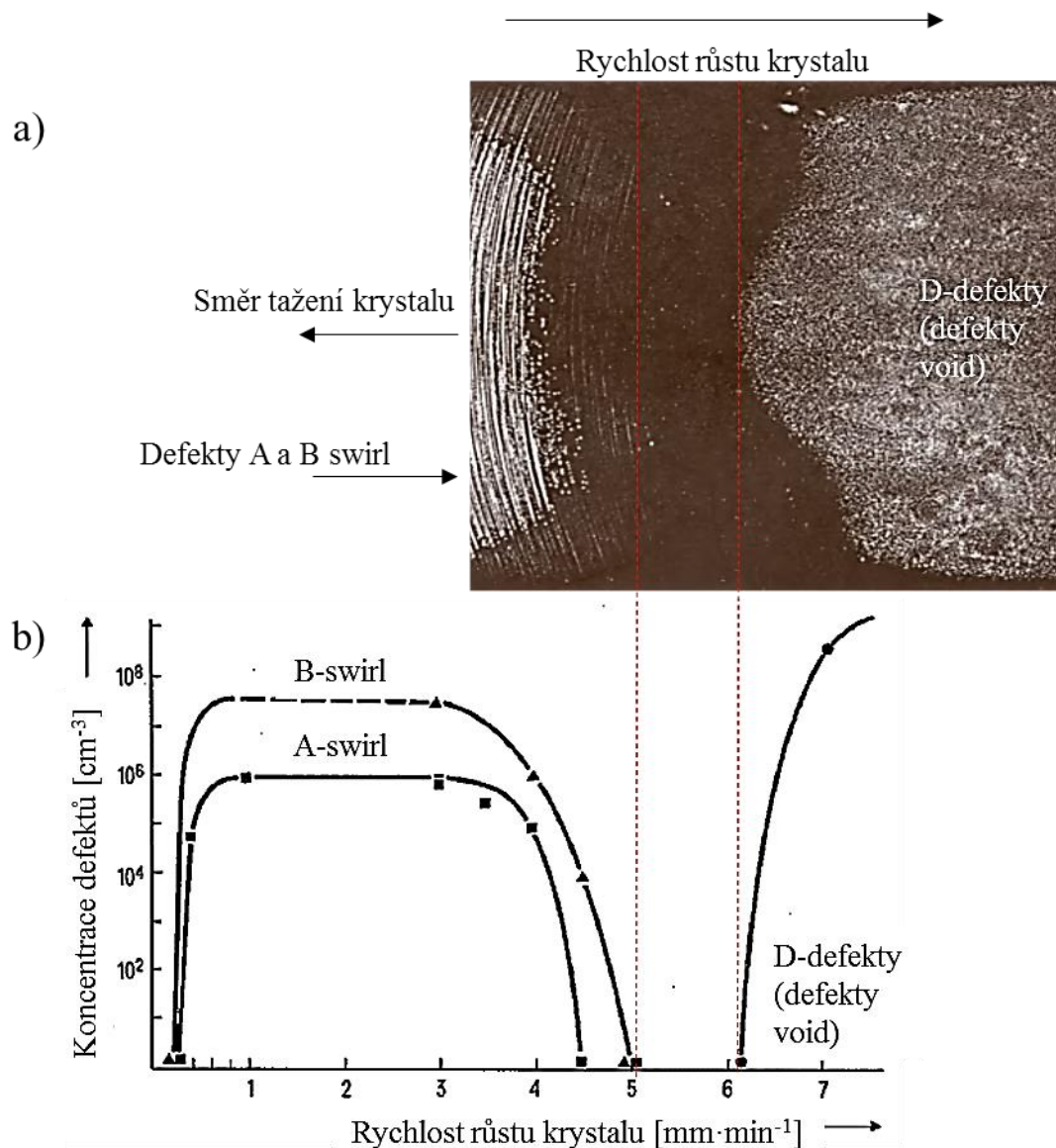
Defekty *swirl* se dělí na tzv. A-, B-, C- a D-*swirl*, někdy také označované jako A-, B-, C- a D-defekty. Rozdíl mezi typem A a B je ve velikosti a struktuře těchto defektů. Pomocí transmisní elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že defekty A-*swirl* jsou dislokační smyčky anebo shluky intersticiálních dislokačních smyček. Tyto dislokační smyčky jsou intersticiálního charakteru, v tom smyslu, že se jedná o tzv. *extrinsické* dislokační smyčky. Slovem *extrinsické* je zde rozuměna dislokace, vytvořena vložením krystalografické roviny navíc, která je složena z intersticiálních křemíkových atomů křemíku. U B-*swirl* se předpokládá, že se jedná o kulovité klastry intersticiálních atomů křemíku [24]. Jelikož se předpokládá, že A- i B- *swirl* jsou z intersticiálních atomů křemíku, řadí se do *intersticiálního* typu krystalografických defektů v monokrystalu křemíku.

U defektů C- a D-*swirl* (také nazývané C- a D-defekty) se předpokládá, že se jedná o *vakantní* typ defektů – o aglomeráty vakancí [4]. Jelikož dosud nebyly D-*swirl* zaznamenány tak, že by

tvořily kružnice obdobně jako A- a B-swirl na obrázku 1.7, budou zde defekty C- a D-swirl označovány záměrně obecněji jako C- a D-defekty.

Pravděpodobně nejuznávanější model popisující vznik defektů swirl v křemíkovém krystalu popsal Voronkov [14, 25] a následně mírně upravili Tan a Gössele [24], kteří rozšířili výchozí Voronkův model o vakantní D-defekty. C-defekty nejsou zahrnuty ani v jednom ze zmíněných modelů.

Tan a Gössele [24] uvádějí závislost koncentrace defektů A-, B-swirl a D-defektů na rychlosti růstu při stálém teplotním gradientu viz. obrázek 1.8b). Z grafu na obrázku 1.8b) vyplývá, že pro velmi nízké rychlosti se v krystalu defekty swirl nevyskytují vůbec, při zvýšení rychlosti růstu dochází ke vzniku defektů A- a B-swirl, čili se jedná o krystaly intersticiálního typu. Dále z obrázku 1.8b) vyplývá, že při dalším zvyšování rychlosti růstu nastane konec výskytu swirlů úplně. Následné zvyšování rychlosti ukazuje, že dochází ke vzniku D-defektů, které jsou aglomeráty vakancí, čili se jedná o vakantní typ krystalu.



Obrázek 1.8: a) Snímek z RTG topografie, kdy defekty byly zvýrazněny dekorací mědí. Rychlost růstu byla 4 – 7 mm/min [24]. Copyright Tan.
b) Závislost koncentrace defektů A-, B- a D-swirl na rychlosti tažení [25]. Copyright Kulkarni. Propojení obou obrázků je jen pro názornost, u obrázku a) nelze použít škálu osy rychlosti růstu krystalu z obrázku b).

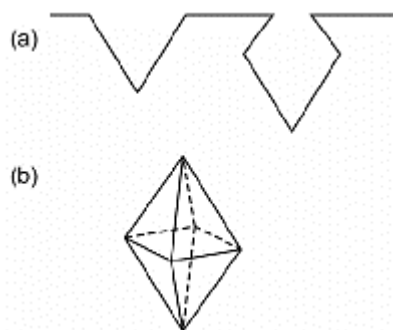
Na obrázku 1.8a) lze vidět snímek z RTG topografie, který ukazuje oddělenou intersticiální část krystalu (defekty A a B swirl) od vakantní části (defekty void) bezdefektní oblastí.

Oblast bez defektů swirl na obrázcích 1.8a) a 1.8b) (mezi defekty A-, B-swirl a D-defekty) je část krystalu, kde jsou vakance a vlastní intersticiály přibližně v rovnovážné koncentraci a zároveň zde není krystal přesycen ani vakancemi ani vlastními intersticiály, protože nedochází k jejich

shlukování za vzniku intersticiálních defektů (A- a B-swirl), či vakančních aglomerátů (D-defekty). Naznačený směr tažení krystalu na obrázku 1.8a) může být i opačný. Směr tažení je zde vyznačen pouze pro určení konců krystalu.

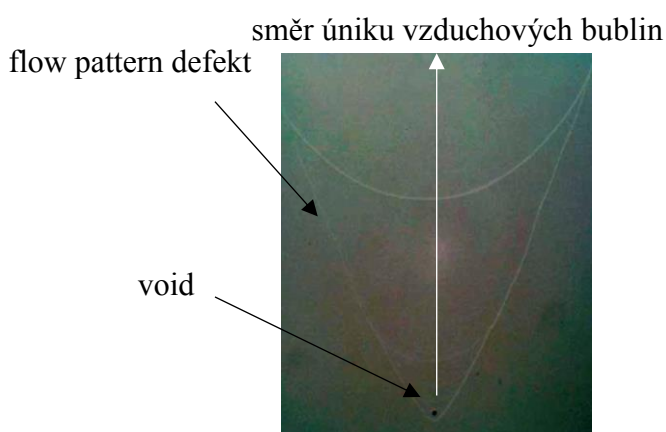
D-defekty byly objeveny v 80. letech ve FZ krystalech. Zároveň bylo potvrzeno, že se jedná o aglomeráty vakancí. Tyto aglomeráty vakancí byly po hlubší analýze v novějších studiích již označovány jako oktaedrické defekty *void*. Původně D-defekty se tedy dnes nazývají defekty void, které mají oktaedrický tvar viz. obrázek 1.9b) [25].

Defektů void může být v jednom monokrystalu křemíku velké množství. Jestliže je v jednom z následných technologických kroků výroby křemíkových desek monokrystal křemíku nařezán na desky, dochází k řezu i v místech defektů void. Takto „seříznuté“ defekty void na povrchu desek (viz obrázek 1.9a) se nazývají defekty COP.



Obrázek 1.9: Na obrázku b) je oktaedrický void v objemu desky; na obrázku a) je profil „seříznutého“ defektu void na povrchu desky [20]. Copyright Válek a kol.

S defekty void souvisí také FP defekty. FP defekty mívají parabolický tvar a pro jejich zviditelnění je nutné povrch desky leptat například v leptadle Secco se složením 50% HF : 0,15 mol·l⁻¹ K₂Cr₂O₇ = 2 : 1 [26], které použil Zhang a kol. [26]. V oblasti blízké nad pomyslným minimem této paraboly je zdroj FP defektu – void. FP defekt s defektem void lze vidět na obrázku z optického mikroskopu 1.10. Zhang a kol. [26] detekovali vyleptaný void na optickém mikroskopu pouze po době leptání v Secco leptadle 15 min. Po době leptání 5 min a 30 min void detekován nebyl. Zhang a kol. [26] uvádějí, že s rostoucí dobou leptání v Secco leptadle dochází k „rozměňování“ defektu void, čímž je myšleno rozšiřování a zmenšování hloubky.



Obrázek 1.10: Flow pattern defekt (bílé paraboly) s defektem void (černá tečka). Snímek z optického mikroskopu (zvětšeno 1000x). Leptadlo Secco [26]. Copyright Zhang a kol.

Tvar a orientace paraboly jsou dány umístěním leptaného vzorku v leptadle. Proleptáním k defektu void dochází k uvolnění vzduchových bublin. Jestliže je vzorek umístěn vertikálně, pak unikají vzduchové bubliny z leptaného defektu void po povrchu desky směrem k hladině leptací lázně. Vzduchové bubliny se od defektu void k hladině leptadla pohybují po parabolické ploše, kde snižují leptací účinnost leptadla, čímž vzniká charakteristický vyleptaný parabolický tvar FP defektu [26].

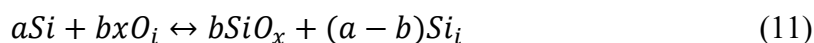
1.3.3 Precipitace kyslíku

Precipitace kyslíku v křemíkovém monokrystalu je definována jako fázová změna, která je řízena difúzí. Při této fázové změně dochází ke vzniku oxidu křemíku. Oxid křemíku vzniká uvnitř křemíkové mřížky tak, že kyslík musí difundovat a zároveň utvářet objekt o minimálním objemu.

Jinými slovy musí být splněny kinetické i termodynamické podmínky. Obecná reakční rovnice křemíku s kyslíkem, která respektuje zákon zachování hmotnosti [11]:



Přesná hodnota x v SiO_x není známá, ale dle všeobecné shody se uvádí, že x náleží hodnotám mezi čísly 1-2. Objem kyslíkového precipitátu je větší než objem atomu křemíku, což znamená, že kyslíkový precipitát vytváří pnutí na okolní krystalovou strukturu. Předpokládá se, že vlivem růstu precipitátů a zároveň rostoucího tlaku na okolní mříž, dochází k uvolňování křemíkových atomů za vzniku křemíkových intersticiálů. Na základě těchto předpokladů lze rozšířit rovnici (10) na rovnici (11), která zohledňuje zachování hmotnosti a zároveň i objemu [11].



Celý proces precipitace lze rozložit do 3 kroků:

1. Lokální změna chemického potenciálu – vznik nuklea
2. Utváření stabilního zárodku
3. Precipitační růst

Zde zmíněný popis vzniku zárodku zahrnuje *homogenní* i *heterogenní* mechanismus. *Homogenní* mechanismus označuje vznik precipitátu v bezdefektní oblasti krystalické mříže, *heterogenní* mechanismus označuje vznik precipitátu na nečistotě, či krystalografickém defektu v objemu monokrystalu.

Pro popis termodynamických dějů, kdy se zajímáme o průběh dané chemické reakce (v našem případě (10), respektive (11)), nebo vznik částice (v našem případě změna fáze materiálu za vzniku kyslíkového precipitátu), zpravidla sledujeme změnu Gibbsovy energie. Reakce, či vznik částice proběhne samovolně, jestliže je změna Gibbsovy energie záporná – daný děj je tzv. energeticky výhodný a proběhne za daných podmínek samovolně. Označení děje, jako *energeticky výhodný* znamená, že daným dějem (reakcí, fázovou přeměnou) dojde ke snížení celkové energie systému. Změnu Gibbsovy energie (někdy také označována jako *volná entalpie*) při změně fáze ΔG lze zapsat jako:

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_\sigma + \Delta G_\varepsilon \quad (12)$$

kde ΔG_v je objemová Gibbsova energie a popisuje energii potřebnou k vytvoření zárodku o určitém objemu, ΔG_σ vyjadřuje povrchovou energii precipitátu (energie rozhraní precipitát/křemíková mříž), ΔG_ε je potenciální energie pružnosti zárodku [12].

Hnací silou fázové přeměny je přesycení kyslíku. Povrchová energie ΔG_σ a potenciální energie pružnosti ΔG_ε jsou příspěvky (v rovnici 12), které působí proti vzniku zárodku.

Rovnice (12) může být upravena pro různý tvar zárodku. Tvar koule bývá nejčastější aproximací, protože je nejjednodušší pro případné další výpočty, neboť obsahuje pouze jednu proměnnou r a výhodnou symetrii.

Jednotlivé členy lze podrobněji rozepsat následovně [12]:

$$\Delta G_v = NkT \cdot \ln \left[\left(\frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^{eq}} \right) \left(\frac{C_V}{C_V^{eq}} \right)^{n_v} \left(\frac{C_I}{C_I^{eq}} \right)^{-n_i} \right] \quad (13)$$

$$\Delta G_\sigma = S_p \sigma \quad (14)$$

$$\Delta G_\varepsilon = 6\mu_m \varepsilon \delta V_m \quad (15)$$

kde N je počet atomů kyslíku, k je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota, C_{ox} je koncentrace kyslíku, C_{ox}^{eq} je rovnovážná koncentrace kyslíku, C_V je koncentrace vakancí, C_V^{eq} je rovnovážná koncentrace vakancí, C_I je koncentrace Si intersticiálů, C_I^{eq} je rovnovážná koncentrace Si intersticiálů v křemíkovém krystalu, n_i je počet emitovaných křemíkových intersticiálů, n_v je počet absorbovaných vakancí precipitátem, S_p povrch precipitátu, σ je povrchová energie precipitátu (respektive rozhraní precipitát/křemíková mříž) připadající na jednotku plochy, μ_m je modul pružnosti ve smyku, ε je tlakové pnutí, δ je lineární rozdíl mřížkových konstant mezi křemíkovou a SiO_x mříží (pro SiO_2 $\delta \approx 0,3$) a V_m je objem vakance (popřípadě defektu void), která se stala místem vzniku zárodku kyslíkového precipitátu.

Rovnici (12) lze rozepsat také zjednodušeně:

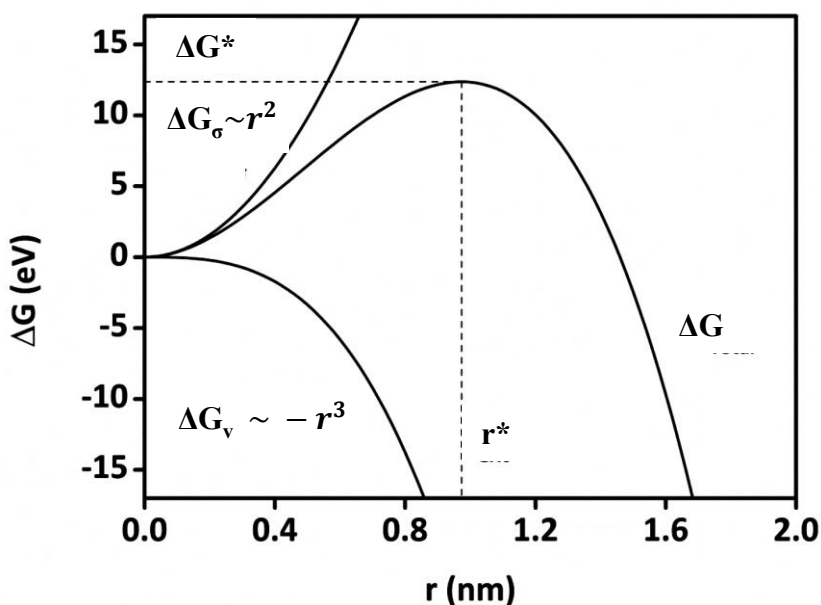
$$\Delta G = -V\Delta g_v + S_p \sigma + V\Delta g_\varepsilon \quad (16)$$

Kde V je objem precipitátu, Δg_v je objemová Gibbsova energie připadající na jednotku objemu a Δg_ε je potenciální energie pružnosti připadající na jednotku objemu.

Pokud rovnici (16) upravíme využitím aproximace tvaru precipitátu jakožto koule s poloměrem r a zanedbáme proměnlivost parametru σ , lze přepsat rovnici (16) na rovnici (17) [11]:

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta g_v - \Delta g_\varepsilon) + 4\pi r^2\sigma \quad (17)$$

Zárodek kyslíkového precipitátu, který popisuje rovnice (12) může stále růst (do určité velikosti) nebo se rozpustit. Toto chování popisuje obrázek 1.11.



Obrázek 1.11: Závislost celkové změny Gibbsovy energie a jednotlivých členů rovnice (12) na poloměru zárodku r [12]. Copyright Kot.

Z průběhu závislosti $\Delta G(r)$ na obrázku 1.11 lze vidět nárůst energie až do bodu r^* , kdy je energie maximální. Tento bod r^* se označuje jako *kritický poloměr zárodku*. Do této hodnoty může být zárodek rozpuštěn. Pokles Gibbsovy energie ΔG na obrázku 1.11 po překonání kritického poloměru zárodku označuje stav, kdy zvětšování zárodku způsobuje snižování celkové energie zárodku.

Hodnotu kritického poloměru zárodku z rovnice (17) lze vypočítat klasickým výpočtem extrému funkce $\Delta G(r)$. Výsledkem je rovnice (18):

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta g_v - \Delta g_\varepsilon} \quad (18)$$

Po dosazení rovnice (18) do rovnice (17) získáme energii, kterou musí zárodek překonat, aby se nerozpustil a stal stabilním viz. rovnice (19)

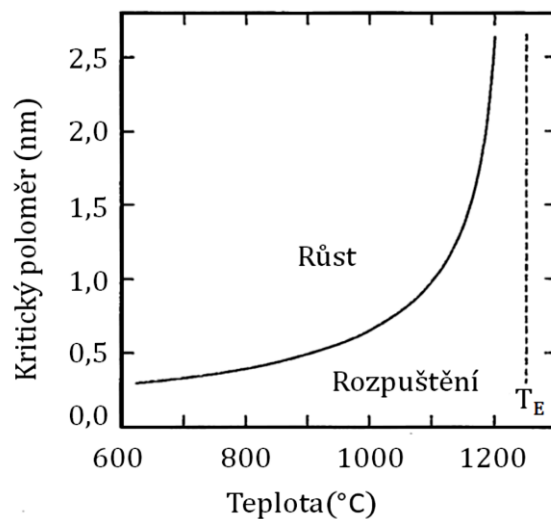
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3 \cdot (\Delta g_v - \Delta g_\varepsilon)^2} \quad (19)$$

Komplexnější teoretický popis kritické velikosti poloměru zárodku podle [27] dává rovnice (20), která zohledňuje mechanismus snížení napětí, které umožňují vakance a zároveň zohledňuje indukci intersticiálů:

$$r^* = \frac{2\gamma}{\frac{(1+\delta-\varepsilon)^3 X k T}{v_p} \ln \left[\left(\frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^{eq}} \right) \left(\frac{C_V}{C_V^{eq}} \right)^{n_v} \left(\frac{C_I}{C_I^{eq}} \right)^{-n_i} \right] - 6\mu_m \delta \varepsilon} \quad (20)$$

kde γ je povrchová energie precipitátu (energie rozhraní precipitát/křemíková mříž) připadající na jednotku plochy, δ je lineární rozdíl mřížkových konstant mezi křemíkovou a SiO_x mříží (pro SiO_2 je $\delta \approx 0,3$), ε je tlakové pnutí, X je poměr kyslíku a křemíku v precipitátu, k je Boltzmannova konstanta, v_p je objem kyslíku v kyslíkovém precipitátu SiO_x , n_i je počet emitovaných křemíkových intersticiálů, n_v je počet absorbovaných vakancí precipitátem, μ_m je modul pružnosti ve smyku, C_I je koncentrace Si intersticiálů, C_I^{eq} je rovnovážná koncentrace Si intersticiálů, C_V je koncentrace vakancí, C_V^{eq} je rovnovážná koncentrace vakancí.

Rovnice (20) mimo jiné říká, že kritická velikost zárodku roste s rostoucí termodynamickou teplotou (z důvodu teplotní závislosti C_{ox}^{eq} na teplotě) [11, 12, 19, 28]. Tuto závislost vykresluje obrázek 1.12.



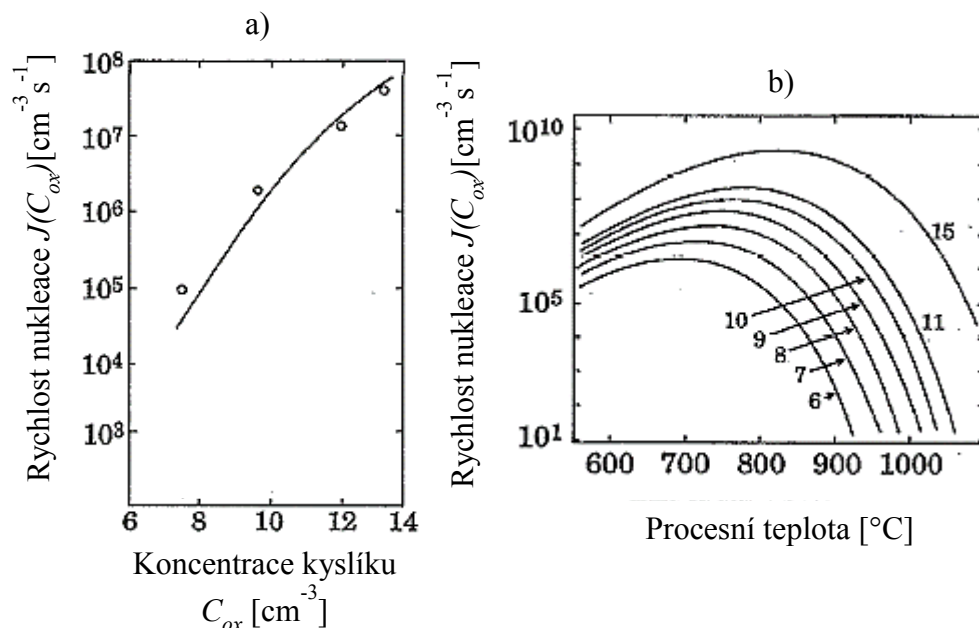
Obrázek 1.12: Závislost kritického poloměru r^* na teplotě T [19].
Copyright Páleníček.

Další veličinou, která je spojená s vývojem precipitátů, je nukleační rychlost J . Podle klasické teorie rovnovážné nukleace je rovnice popisující rychlost nukleace, podle Volmera-Webera-Beckera-Döringa, následující:

$$J = ZC^*\omega \quad (21)$$

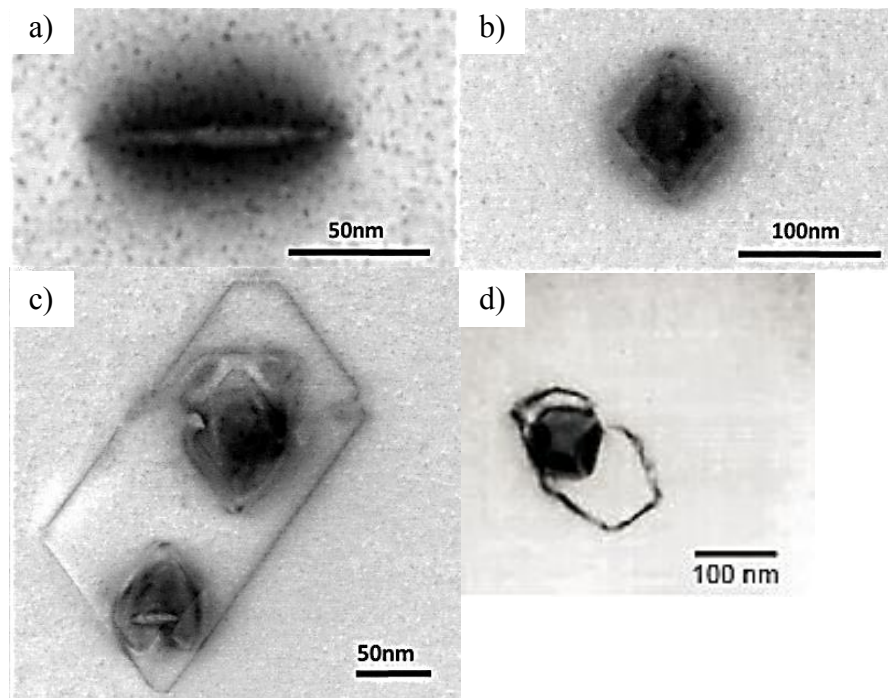
kde Z je Zeldovichův korekční faktor, který souvisí s frakcí atomů nacházejících se v klastru bezprostředně po nukleaci (obvykle $Z < 1$), C^* je koncentrace zárodků o kritické velikosti a ω je frekvence zabudování kyslíkových atomů do zárodku [11].

Ve zkratce, bez uvedení rovnic pro jednotlivé veličiny z rovnice (21) (detailněji v [11]), lze říci, že rychlost nukleace je především závislá na koncentraci kyslíku v krystalu/desce a procesní teplotě. Závislosti jsou graficky vykresleny na obrázku 1.13.



Obrázek 1.13: Závislost nukleační rychlosti na: a) koncentraci kyslíku, b) procesní teplotě. Křivky na obrázku b) označují závislosti $J(T)$ pro různé koncentrace kyslíku (jednotky $\cdot 10^{17}$ cm⁻³) [28]. Copyright Borghesi.

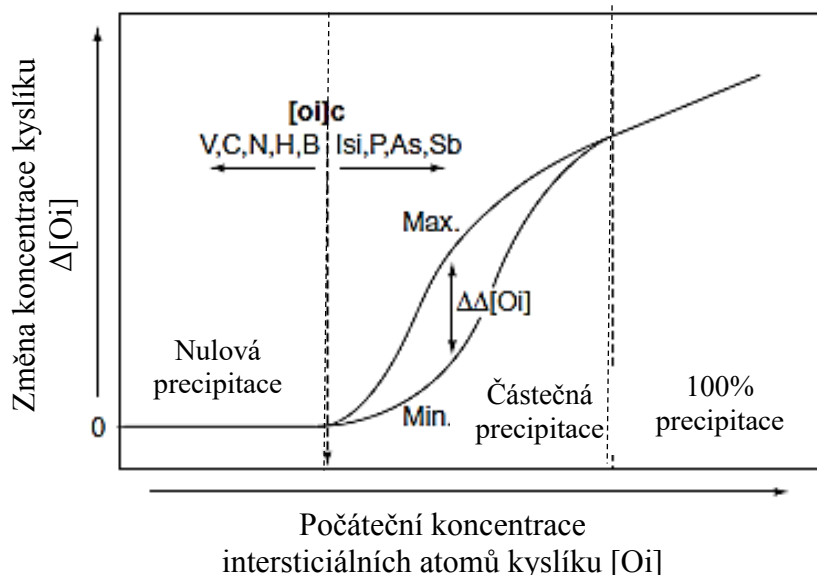
Charakteristické parametry kyslíkových precipitátů jsou velikost, jejich koncentrace, tvar a struktura. Velikost precipitátů je dána difúzí kyslíku. Difúze kyslíku je exponenciálně závislá na procesní teplotě. Tvar precipitátů ovlivňuje teplota, při které se utváří, míra přesycení křemíku kyslíkem a koncentrace dopantu. Mezi 3 nejčastější tvary kyslíkových precipitátů patří tyčinkovitý tvar, destičkovitý nebo polyedrický (viz. obrázek 1.14). Tyčinkovitý nebo také jehličkovitý tvar precipitáty nabývají při teplotách 400-650 °C, kdy v celkové změně Gibbsovy energie dominuje příspěvek napěťové (tlakové) energie [28]. Destičkovitý tvar nabývají precipitáty při teplotách 650-950 °C [28]. Destičkovité precipitáty mívají čtvercový tvar v rovině (100) a v jejich násobných rovinách. Hrany těchto precipitátů respektují směr $\langle 110 \rangle$ [28]. Při teplotách nad 950 °C precipitáty získávají tvar s minimem povrchové energie, kdy energeticky nejvýhodnějším tvarem je osmistěn se stěnami respektující krystalografické roviny (111) [28]. Důvodem je také fakt, že roviny (111) mají nejnížší energii ze všech krystalografických rovin v krystalu křemíku [28].



Obrázek 1.14: Kyslíkové precipitáty zobrazené pomocí TEM. A) destičkovitý precipitát z boku; b) destičkovitý precipitát shora; c) dendritický a destičkovitý precipitát uvnitř dislokační smyčky [12] Copyright Kot; d) polyedrický precipitát [29] Copyright Ono.

Vznik kyslíkových precipitátů je závislý na koncentraci kyslíkových intersticiálů v Si krystalu. Koncentraci kyslíku v krystalu lze částečně řídit vhodnou úpravou tažičky v oblasti kolem taženého krystalu nad taveninou, vložením kuželovitého radiačního krytu nejčastěji z grafitu nebo molybdenu [30, 31]. Dále lze koncentraci kyslíku v tavenině řídit působením magnetického pole v průběhu tažení [32].

Zdali má krystal v průběhu tažení úroveň koncentrace kyslíku pod hladinou rovnovážné koncentrace (pro krystaly s dopantem typu P je tato rovnovážná hodnota koncentrace přibližně $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) [11], nedochází ani po zchlazení na pokojovou teplotu k přesycení a tedy ke vzniku precipitátů. Hodnota rovnovážné koncentrace intersticiálního kyslíku pro krystaly s dopantem typu N je podle obrázku 1.15 vyšší. Podle dat firmy ON Semiconductor je hodnota rovnovážné koncentrace intersticiálního kyslíku pro borem dopované krystaly přibližně $1,25 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

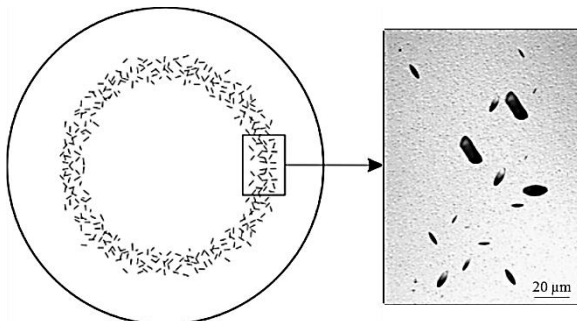


Obrázek 1.15: Graf závislosti precipitovaného kyslíku na počáteční koncentraci kyslíku v krystalu. Křivky v grafu popisují průběh precipitace s ohledem na příměsi [11]. Copyright Eero.

Růst kyslíkových precipitátů v křemíkové mříži uvolňuje křemíkové atomy z mříže do intersticiálních poloh. Následně dochází k lokálnímu přesycení těchto intersticiálů, což je hnací silou pro vznik dislokací, dislokačních smyček či vrstevných chyb. Tento mechanismus slouží ke snížení celkové energie systému [11, 33]. Vzniklé defekty zvyšují getrační schopnost materiálu.

Vrstevné chyby mohou vzniknout také při termické oxidaci křemíkových desek. Termická oxidace způsobuje emisi křemíkových intersticiálů. Jestliže dojde k přesycení těmito vlastními křemíkovými intersticiály v objemu křemíku, může dojít ke vzniku vrstevných chyb. Nukleačními centry pro takto vzniklé vrstevné chyby mohou být kyslíkové precipitáty. Nicméně jen 0,1 až 1 % přítomných precipitátů v desce slouží jako nukleační centra [11, 34]. Tyto vrstevné chyby se v odborné literatuře označují zkratkou *OISF*.

V průběhu termické oxidace může docházet ke vzniku tzv. OISF prstence [34]. OISF prstenec se vyznačuje vysokou koncentrací vrstevných chyb uspořádaných do tvaru prstence viz. obrázek 1.16, na kterém je oxidovaná křemíková deska podrobena selektivnímu leptání pro zvýraznění defektů na povrchu desky. Po takovéto úpravě lze OISF prstenec pozorovat i okem. OISF prstenec byl pozorován na P- i N- typu Si CZ krystalu viz. [7, 35, 36, 37]. Tyto zdroje se zabývaly konkrétně borem nebo fosforem dopovanými krystaly.



Obrázek 1.16: Schématický obrázek OISF prstence s detailem vrstevných chyb [4].
Copyright Válek.

OISF prstenec může být také doplněn OISF uvnitř prstence. OISF prstenec udává V-I rozhraní. Distribuce OISF koresponduje s Voronkovovou teorií vzniku mikrodefektů (viz. podkapitola 1.3.1).

Intrinsická getrační schopnost precipitátů kyslíku

Precipitáty kyslíku v objemu desky mají getrační schopnost. Obecně je getrace proces, při kterém je snížena koncentrace kontaminujících prvků (především atomů přechodných kovů) v elektricky aktivní části křemíkových desek jejich přemístěním a zachycením v předem definovaných oblastech, kde nemohou ovlivnit funkci polovodičové součástky. Getrace se může rozdělit na intrinsickou (vnitřní) a extrinsickou (vnější). Kyslíkové precipitáty fungují jako intrinsický typ getrace [38].

Kyslíkové precipitáty mají kladné i záporné efekty. Mezi kladné patří možnost využití precipitátů pro intrinsickou getraci a zvyšování odolnosti Si desek proti plastické deformaci. Mezi záporné efekty patří například kyslíková precipitace u povrchu desky v tzv. *aktivní vrstvě*, nebo generace vrstevných chyb na povrchu desky po termické oxidaci (OISF), které degradují elektrické parametry součástky vytvořené v aktivní vrstvě.

Záporným efektům se lze vyhnout například vytvořením *denudované zóny* pod povrchem desky. Precipitáty kyslíku jsou v této zóně rozpuštěny na intersticiální atomy a ty následně vysokoteplotním žíháním vydifundovány z oblasti blízké povrchu desky pryč do okolní atmosféry pece. Záporným efektům se lze také vyhnout snížením koncentrace kyslíku v monokrystalech křemíku již při tažení upravením teplotní zóny, například přidáním grafitového radiačního krytu. Takto lze dosáhnout hladiny koncentrace kyslíku, která při zchlazení krystalu na pokojovou teplotu nebude umožňovat precipitaci vůbec nebo jen minimální.

1.4 Mikrodefekty v křemíkovém monokrystalu typu-N

Již delší dobu je známo, že utváření mikrodefektů v CZ i FZ monokrystalech křemíku je ovlivněno druhem dopantu. Podle Nakamury [39] byly navrženy tři základní modely, které popisují vlivy dopantu v Si krystalu:

- 1) Posun Fermiho hladiny při rovnovážných koncentracích bodových defektů
- 2) Pnutí v mříži vlivem odlišného atomového poloměru dopantu od atomového poloměru křemíku
- 3) Zachytávání (z *ang.* trapping) bodových defektů dopanty

Ad1) Vliv dopantu začíná být významný od koncentrace $\sim 4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (při teplotě tavení krystalu) [39]. Bor snižuje koncentraci elektronů a vakancí v křemíku. Antimon koncentraci elektronů a vakancí v krystalu naopak zvyšuje. Tvzení, že bor snižuje koncentraci elektronů lze snadno vysvětlit faktem, že bor má o 1 valenční (vazební) elektron méně než křemík a naopak antimon má o jeden valenční elektron navíc. Tvzení, že bor snižuje koncentraci vakancí a antimon naopak koncentraci vakancí zvyšuje, už tak jednoduše vysvětlit nelze. Porrini [40] experimentem ukázal, že Sb dopováním křemíkového krystalu rosteného CZ metodou dochází k rozšiřování vakantní části krystalu oproti nedopovanému Si krystalu. Krystal dopovaný antimonem byl tažen za stejných podmínek jako nedopovaný krystal. Porrini konkrétně udává, že tento jev rozšiřování může nastat při dopování antimonem s koncentrací $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a vyšší [40]. Tyto výsledky Porrini staví na základě měření počtu defektů void, které zviditelňoval dekorací mědí.

Ad2) Pnutí v mříži vlivem odlišného atomového poloměru dopantu v křemíkovém krystalu popsal Kikuchi a kol. v [41]. Dopující atomy s vyšším atomovým poloměrem než má křemík vytváří napětí v mříži (dopant „tlačí“ na okolní atomy). V případě dopantu s nižším atomovým

poloměrem než má křemík dochází k opačnému efektu (dopant „tahá“ okolní atomy k sobě). Atomové poloměry křemíku a nejobvyklejších dopantů jsou uvedeny v tabulce 2 níže.

Tabulka 2: Atomové poloměry [42].

dopant	atomový průměr [pm]
křemík	220
fosfor	200
arsen	230
antimon	290
bor	170
kyslík	120

Ad3) Model popisující reakci dopantu a bodových defektů stojí na základě následujících předpokladů:

- Dopanty zachytávají bodové defekty v blízkosti rozhraní krystal/tavenina za vzniku párů vakance-dopant anebo křemíkový intersticiál-dopant.
- Koncentrace bodových defektů se předpokládá jako rovnovážná koncentrace.
- Reakční rovnice mezi atomy dopantu (X), vakancemi (V) a vlastními křemíkovými intersticiály (I) (22-24) jsou v rovnovážném stavu.



Ad3) Jestliže rovnice (22) proběhne směrem doprava za vzniku XV, lze očekávat potlačení formování defektů vakantního typu (defekty void). V případě rovnice (23) je očekáváno potlačení formování defektů intersticiálního typu, protože důsledkem rovnice (23) je snížení koncentrace

volných intersticiálních atomů křemíku. Důsledkem rovnice (24) je zaplnění vakance intersticiálním atomem.

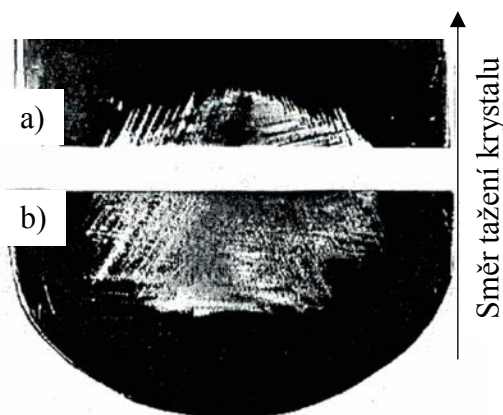
Ze zmíněných vlivů, které Nakamura [39] předkládá, se zdá být nejdůležitější vliv velikosti atomového poloměru, působící tlak/podtlak na okolní křemíkovou mříž. Zde však samozřejmě rozhoduje míra dopování krystalu daným dopantem.

Všechny informace sepsány níže se týkají křemíkových krystalů tažených Czochralskiho metodou, popřípadě křemíkových desek z těchto krystalů. Standardní rozsah koncentrace dopantů v křemíku bývá 10^{13} až 10^{20} cm^{-3} [43]. Tento rozsah odpovídá přibližně rozsahu měrného elektrického odporu 400 Ωcm až 1 $\text{m}\Omega\text{cm}$.

1.4.1 Mikrodefekty v křemíkovém monokrystalu dopovaném fosforem

Dislokace

Maximální koncentrace fosforu, kterou může křemíkový 100mm (v průřezu) CZ krystal mít, má podle Chioua [44] hodnotu $1,11 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (pro 100mm silně fosforem dopovaný krystal s krystalografickou orientací (111) a 18 kg vsádkou polykrystalického křemíku). Resistivita u hlavy tohoto krystalu byla 0,00139 $\Omega\cdot\text{cm}$ a u konce krystalu 0,00071 $\Omega\cdot\text{cm}$. Když se při růstu krystalu dosáhlo zmíněné maximální hodnoty koncentrace, nastala (uprostřed krystalu a ve výšce asi 50 mm nad rozhraním krystal/tavenina) generace dislokací. Tyto dislokace se šířily směrem k rozhraní krystal/tavenina, což znamenalo konec bezdislokačního růstu krystalu. Nejpravděpodobnějším zdrojem dislokací uprostřed krystalu byly podle Chioua klastry dislokačních smyček, které byly nalezeny uprostřed desek z tohoto krystalu s hodnotou resistivity nižší než 0,00092 $\Omega\cdot\text{cm}$ [44]. Na obrázku 1.17a) lze vidět axiální řez krystalu v oblasti generace dislokací a na obrázku 1.17b) lze vidět radiální řez koncové části krystalu. Obrázek 1.17a) i 1.17b) jsou z jednoho silně fosforem dopovaného krystalu. Dislokace byly zvýrazněny selektivním leptadlem Yang Y2 [44].



Obrázek 1.17: Oblast skluzů: a) axiální průřez krystalem v oblasti počátku generace dislokací; b) radiální průřez krystalem z oblasti pod počátkem generace dislokací [44].
Copyright Chiou.

Axiální rozložení teploty v krystalu klesá z hodnoty tání krystalu (1420°C) na rozhraní krystal/tavenina k mnohem nižší teplotě u hlavy krystalu. Odhadovaná teplota, při které se začaly šířit ze středu krystalu dislokace, byla 1100°C [44]. Mez kluzu křemíkového krystalu klesá s rostoucí teplotou. Kvůli axiálnímu a radiálnímu teplotnímu gradientu působí v rostoucím krystalu teplotní napětí. Výpočet teplotního napětí v krystalu ukázal, že teplotní napětí je mnohem menší než potřebné napětí pro mez kluzu křemíkové mříže při odpovídající teplotě, což napovídá, že ztráta bezdislokačního růstu není způsobena pouze teplotním napětím [44]. Více o teplotním napětí v CZ krystalu a jeho snížení lze nalézt v [45].

Rozpustnost fosforu v krystalu křemíku je funkcí teploty. Odhadované hodnoty rozpustnosti fosforu v Si krystalu při teplotách kolem 1000°C jsou v tabulce 3 [44].

Tabulka 3: Odhadované rozpustnosti fosforu v Si krystalu [44].

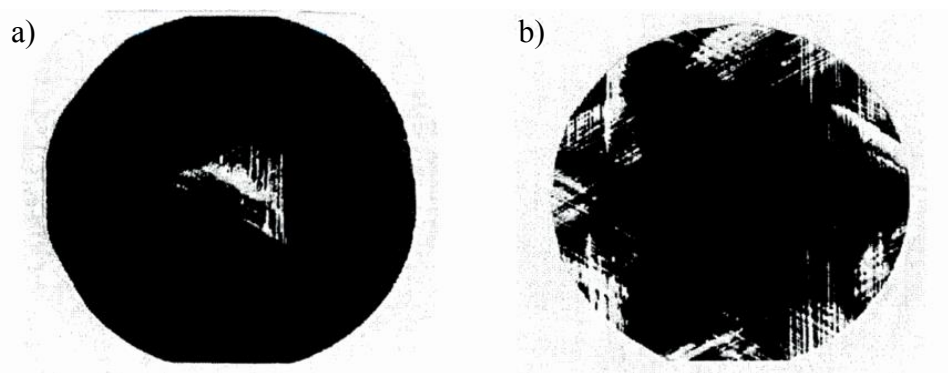
Teplota [°C]	Odhadovaná rozpustnost fosforu [cm^{-3}]
900	$6 \cdot 10^{20}$
1100	$1.2 \cdot 10^{21}$
1200	$1,3 \cdot 10^{21}$
1400	$2 \cdot 10^{20}$

Z tabulky 3 lze vidět, že maximální rozpustnost fosforu v křemíku nastává kolem teploty 1200°C.

Při difúzních experimentech, kdy se záměrně nechává difundovat fosfor do křemíkových desek, docházelo podle Prussina [46] ke vzniku SiP precipitátů z elektricky neaktivních atomů fosforu. Označení „SiP precipitáty“ je zkratkou popisující precipitáty, které jsou složeny z atomů křemíku a fosforu. Elektricky neaktivní atomy dopantů znamená, že jsou v intersticiální poloze [47].

V případě experimentu Chioua byla koncentrace fosforu v místě počátku dislokací v rozsahu $8,5 \cdot 10^{19}$ až $8,5 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ při teplotě asi 1100°C [44]. Na základě hodnot v tabulce 3 tedy nemohlo dojít k přesycení a tudíž ke vzniku SiP precipitátů. Z čehož lze dále vyvodit, že precipitáty SiP nemohly být zdrojem dislokací. Nepřítomnost SiP precipitátů následně potvrdila i SIMS analýza desek z oblasti konce krystalu.

Z experimentu Chioua [44] je dále známo, že v silně fosforem dopovaných krystalech vykazovala vnější oblast vysokou hustotu FP defektů a střední část krystalu obsahovala dislokační smyčky. V lehce fosforem dopovaných krystalech vykazovala vnější oblast skluzu a vnitřní oblast FP defekty viz. obrázek 1.18a) a 1.18b).



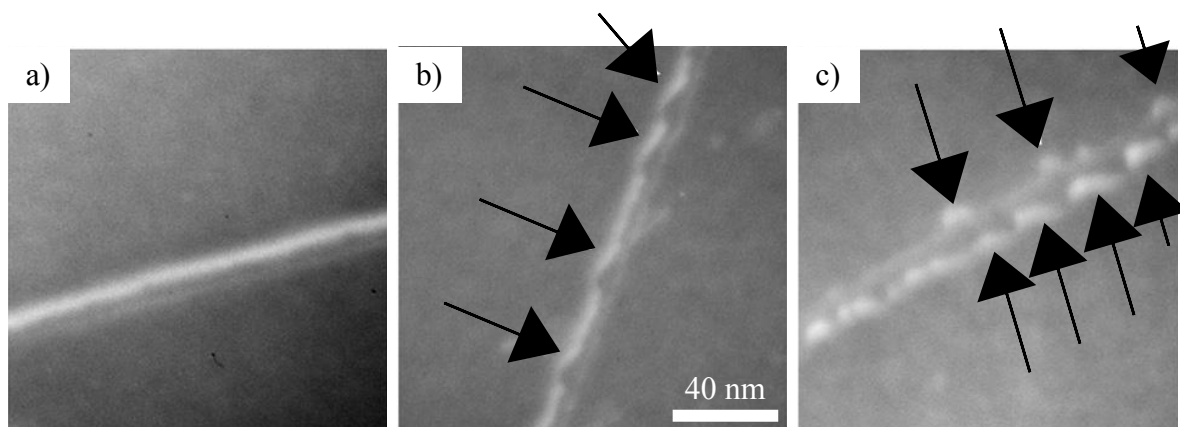
Obrázek 1.18: Deský z oblasti dislokací ze:
a) silně fosforem dopovaného Si krystalu se skluzu uprostřed deský;
b) slabě fosforem dopovaného Si krystalu se skluzu na okraji deský [44].
Copyright Chiou.

Když byl parametr v/G pod kritickou hodnotou, v lehce dopovaných krystalech převládlo utváření velkých leptových důlků (z *ang.* etch pits). Velké leptové důlky zde byly vyleptané dislokační smyčky, které následně rostou vlivem teplotního napětí [44]. Dislokační smyčky se v monokrystalickém křemíku řadí mezi intersticiální typ defektu. Převládnutí intersticiálních defektů při podkritické hodnotě v/G parametru odpovídá Voronkovově teorii.

Jelikož v oblasti konce krystalu s vysokou koncentrací fosforu byly nalezeny klastry dislokačních smyček, lze z toho soudit, že tyto smyčky sloužily jako zdroje skluzu materiálu. Dosažení kritické velikosti klastrů dislokačních smyček a kritického tepelného napětí, umožnilo pohyb dislokačních smyček směrem k rozhraní krystal/tavenina, což znamenalo konec bezdislokačního růstu krystalu [44].

Vrstevné chyby

Ohno a kol. ve své práci [48] pozoroval segregaci dopantů typu N v Si CZ krystalech na vrstevných chybách. Pozorované vrstevné chyby byly ohraničeny dvojicí parciálních dislokací. Vrstevná chyba se rozšiřovala z důvodu redukce energie vrstevné chyby. K redukci energie vrstevné chyby docházelo vlivem segregace atomů dopantu na vrstevné chybě. Na pozorovaných vrstevných chybách segregovaly atomy dopantů typu N (P, As, Sb). Srovnání silně fosforem dopovaného CZ křemíku, silně fosforem dopovaného FZ křemíku a nedopovaného křemíku po žíhání (900°C; 110,5 h) viz. obrázek 1.19 [48].



Obrázek 1.19: Vrstevná chyba ohraničená parciálními dislokacemi analyzována na TEM. a) nedopovaný CZ křemík, b) silně fosforem dopovaný CZ křemík, c) silně fosforem dopovaný FZ křemík [48]. Copyright Ohno.

Ze srovnání na obrázku 1.19 vyplývá, že segregované atomy nemohou být atomy kyslíku, protože koncentrace kyslíku ve FZ křemíku je téměř nulová.

Atomy dopantů typu N mohou segregovat na vrstevných chybách v blízkosti parciálních dislokací díky dodané energii ve formě tepla. Krystalografické roviny kolem aglomerátů fosforu mohou být deformovány. Atomy fosforu segregovaly v blízkosti parciálních dislokací díky žíhání (900°C) trvajícím 10,5 h a více. Vzorke měly resistivitu $2,4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($\sim 3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$) [48].

Ohno a kol. [48] dále uvádějí, že velikost aglomerátů na vrstevných chybách roste s rostoucí délkou žíhání. Patel a kol. [49] udává, že parciální dislokace mohou být záporně nabitě díky posunu Fermiho hladiny vlivem dopantu. Dislokace se tedy v případě dopovaného krystalu dopantem typu N chová jako akceptor.

Výskyt OISF

OISF lze pozorovat převážně na deskách z oblasti krystalu s vysokou koncentrací kyslíku - na začátku krystalu. Vysokoteplotní procesy ($> 800^{\circ}\text{C}$) vedou ke kyslíkové precipitaci. Tyto precipitáty mohou fungovat jako nukleační centra pro vrstevné chyby [7].



Obrázek 1.20: OISF na povrchu lehce fosforem dopované Si desky s orientací povrchu (100). Snímek byl pořízen na optickém mikroskopu [7]. Copyright Paloheimo.

Na obrázku 1.20 lze vidět OISF na povrchu lehce fosforem dopované Si desky bez Frankových parciálních dislokací, ohraničující vrstevné chyby [7]. Pozorované OISF mají různou délku a jsou na sebe kolmé. Různá délka naznačuje, že vrstevné chyby nejsou povrchové, tedy že vystupují z různé hloubky objemu desky. Kolmost naznačuje krystalografickou rovinu desky (100) [50].

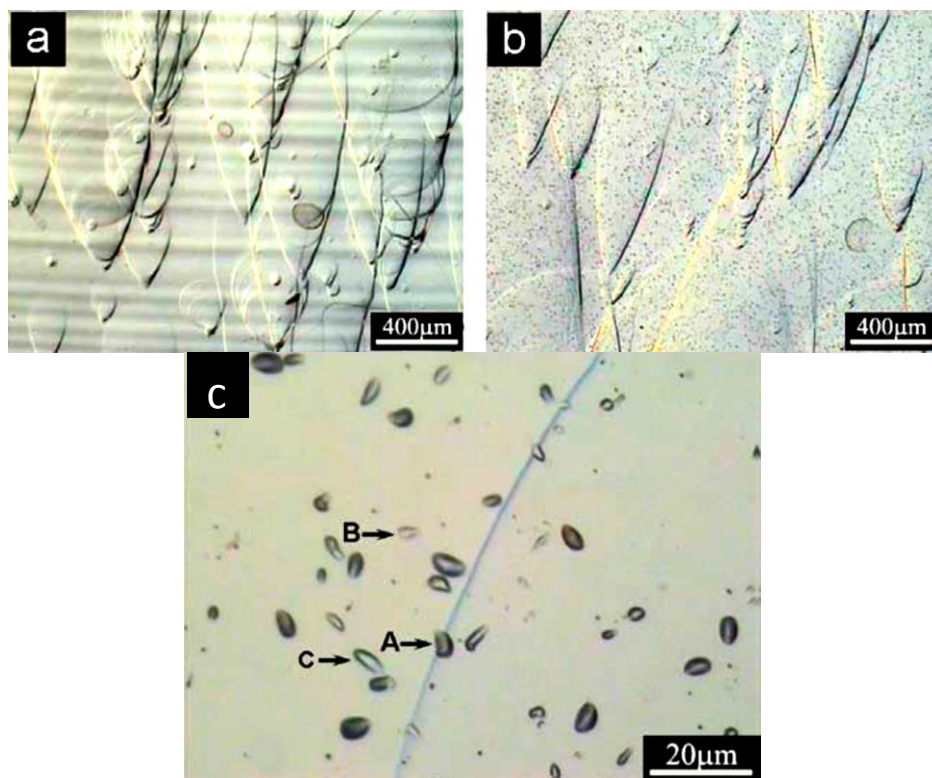
Obecně vrstevné chyby výhradně nukleují na defektech, kterými mohou být precipitáty atomů kovů, mechanické poškození desky (poškrábání apod.) nebo kyslíkové precipitáty. Hustota výskytu OISF reflektuje defektnost anebo čistotu krystalu. Z tohoto důvodu se v procesním toku výroby zavádí OISF test. OISF test je popsán níže v podkapitole 1.5.2.

Koncentrace OISF na silně N-dopovaných krystalech (konkrétně antimonem, arsenem a fosforem) je nižší než na lehce P-dopovaných deskách, důvod je zatím nejasný. Obecně se předpokládá, že distribuce OISF může být ovlivněna koncentrací dopantu, koncentrací kyslíku, může se měnit v závislosti na pozici desky v krystalu a jeho teplotní historii. Søndena a kol. [51] dodává, že koncentrace OISF na deskách s orientací (111) bývá nižší než na deskách s orientací (100).

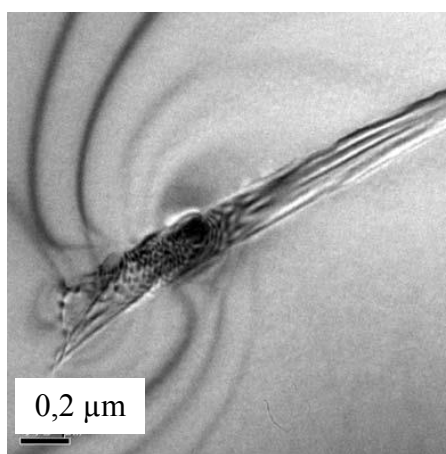
Precipitace kyslíku

V silně fosforem dopovaném krystalu křemíku byly sledovány rozdíly ve výskytu objemových mikrodefektů zvýrazněných selektivním leptáním (leptadlem Yang1) mezi začátkem a koncem krystalu. Bylo zjištěno, že v oblasti konce (obrázek 1.21b)) krystalu byla větší hustota defektů než v oblasti začátku krystalu (obrázek 1.21a)). Na obrázku 1.21c) lze vidět u šipky A dislokaci, u šipky B precipitát kyslíku a u šipky C vrstevnou chybu. Kyslíkové precipitáty obsahovaly kromě kyslíku a křemíku, také atomy uhlíku a fosforu [52]. Obrazce ve tvaru lomenného oblouku nebo paraboly na obrázku 1.21a) a b) jsou FP defekty, obdobné obrazce byly pozorovány Sondenou a kol. ve vakantní části monokrystalu [51].

Podle Zenga a kol. [52] má přítomnost uhlíku v precipitátu kyslíku úlohu zárodku pro precipitační růst. Zároveň tvrdí, že atomy fosforu segregují na precipitátech kyslíku, tím zvyšují napětí precipitátů vůči okolní Si mříži a deformují ji za vzniku dislokací, dislokačních smyček a vrstevných chyb (viz. obrázek 1.22).



Obrázek 1.21: Snímky vzorků řezaných rovnoběžně s osou krystalu a následně leptány leptadlem Yang1 a pozorovány na OM - a) z oblasti začátku krystalu b) z oblasti konce krystalu c) detail defektů z oblasti na snímku b) - u šipky A lze vidět dislokaci, u šipky B kyslíkový precipitát a u šipky C vrstevnou chybu [52]. Copyright Zeng a kol.



Obrázek 1.22: TEM snímek. Vrstevná chyba [52]. Copyright Zeng a kol.

Precipitace kyslíku na precipitátech SiP

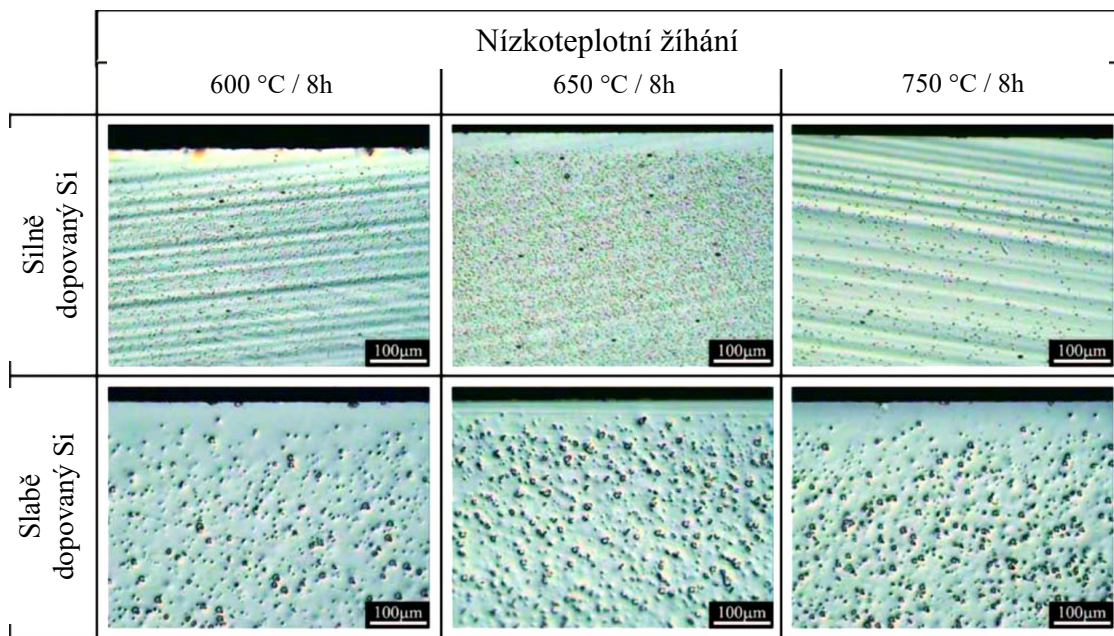
Zeng a kol. [53] se zabývali otázkou, zdali při nízko teplotním žíhání (600-750 °C) dochází k precipitaci fosforu a jeho případnými vlivy na kyslíkovou precipitaci v 150mm silně fosforem dopovaných Si deskách s krystalografickou orientací (100) a měrným elektrickým odporem přibližně 0,0015 $\Omega \cdot \text{cm}$.

Jako porovnávací vzorek použili lehce fosforem dopované Si desky s měrným elektrickým odporem přibližně 32 $\Omega \cdot \text{cm}$. Koncentrace intersticiálního kyslíku v silně fosforem dopovaných deskách byla asi $9,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (měřeno pomocí SIMS) a v lehce dopovaných deskách asi $9,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (měřeno pomocí FTIR s kalibračním koeficientem $3,14 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) [53]. Všechny testovací desky byly předžíhány při teplotě 1230 °C po dobu 15 minut z důvodu rozpuštění kyslíkových precipitátů a následně byly podrobeny třem různým žíhacím postupům viz tabulka 4 níže. Veškerá žíhání byla provedena v argonové atmosféře [53].

Tabulka 4: Přehled žíhacích kroků precipitačních testů podle [53].

		1. Žíhací krok	2. Žíhací krok
1)	Dvoukrokové žíhání	600, 650, 750°C /8h	1050 °C / 16 h
2)	Jednokrokové žíhání	600, 650, 750°C /8h	---
3)	Jednokrokové žíhání	750 °C/ 64h	---

Žíhané desky byly následně selektivně leptány. Silně dopované vzorky byly leptány v leptadle Yang 1 [$\text{CrO}_3(0,5 \text{ mol/dm}^3)$:HF(49%) = 1:1] po dobu 10 minut a lehce dopované vzorky byly leptány v leptadle Yang [$\text{CrO}_3(1,5 \text{ mol/dm}^3)$:HF(49%) = 1:1] po dobu 5 minut. Ze všech vzorků byla odleptána vrstva křemíku o přibližné tloušťce 10 μm [53].

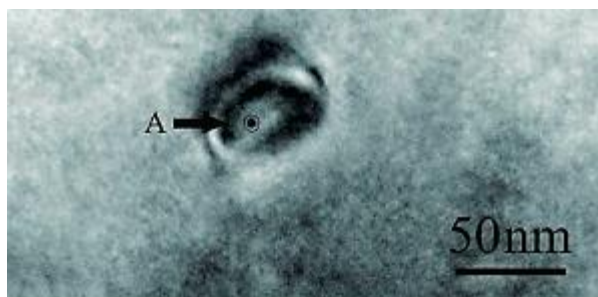


Obrázek 1.23: Snímky objemových mikrodefektů ve fosforem dopovaných deskách. Snímky byly pořízeny na optickém mikroskopu po dvojkrokovém žíhání 600, 650, 750 °C/8h + 1050 °C/ 16h a následném selektivním leptání [53]. Copyright Zeng a kol.

Z obrázku 1.23 je patrné, že nejvyšší hustota objemových mikrodefektů připadá na případ dvoukrokového žíhání silně fosforem dopovaného Si vzorku, kdy první žíhací krok probíhal při teplotě 650 °C. Podle Zenga a kol. se konkrétně jedná o kyslíkové precipitáty. Dále lze z obrázku 1.23 vyčíst, že při teplotě 750 °C prvního žíhacího kroku došlo k potlačení precipitace v případě silně legovaného vzorku. Lze také říci, že v případě slabě fosforem dopovaného Si byly precipitáty několika násobně větší než v případě silně fosforem dopovaných Si vzorků. Zeng dále udává, že dochází k nukleaci kyslíkových precipitátů při přesycení kyslíkem na bodových defektech křemíkové krystalické mříže i na bezdefektní Si mříži [53]. Jinými slovy, že dochází k heterogenní i homogenní nukleaci.

Po analýze žíhaného (při 650 °C / 8 h) silně fosforem dopovaného Si vzorku pomocí TEM s využitím SAED (elektronová difrakce ve vybrané oblasti z *ang.* Selected Area Electron Diffraction) a EDS (Energiově Disperzní Spektrometr) se ukázalo, že kyslíkové precipitáty obsahují precipitáty SiP. Kyslíkový precipitát na obrázku 1.24 má tvar podobající se plněné olivě, zde je uvnitř kyslíkového precipitátu precipitát SiP s plošně centrovanou kubickou strukturou [53].

V případě žíhaného ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$ / doba není uvedena) lehce fosforem dopovaného Si vzorku docházelo ke vzniku kyslíkových precipitátů s tyčinkovitým tvarem [54].

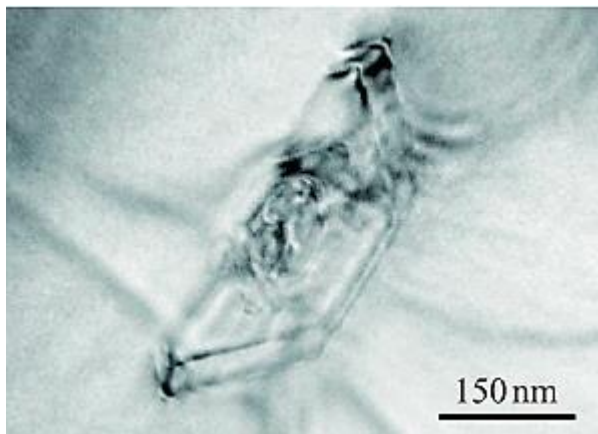


Obrázek 1.24: Snímek z TEM analýzy. Na snímku je kyslíkový precipitát se SiP precipitátem uvnitř (bod A) [53]. Copyright Zeng a kol.

Vzorek, který byl žíhán při teplotě $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 64 h obsahoval kyslíkové precipitáty s obsahem atomů fosforu [53].

Podle dalších experimentů Zenga a kol. docházelo ke vzniku SiP precipitátů i při teplotě žíhání $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při žíhání na nižší teplotě již k precipitaci nedochází, protože difúzní délka fosforu je při teplotách žíhání nižších než $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ příliš malá [53].

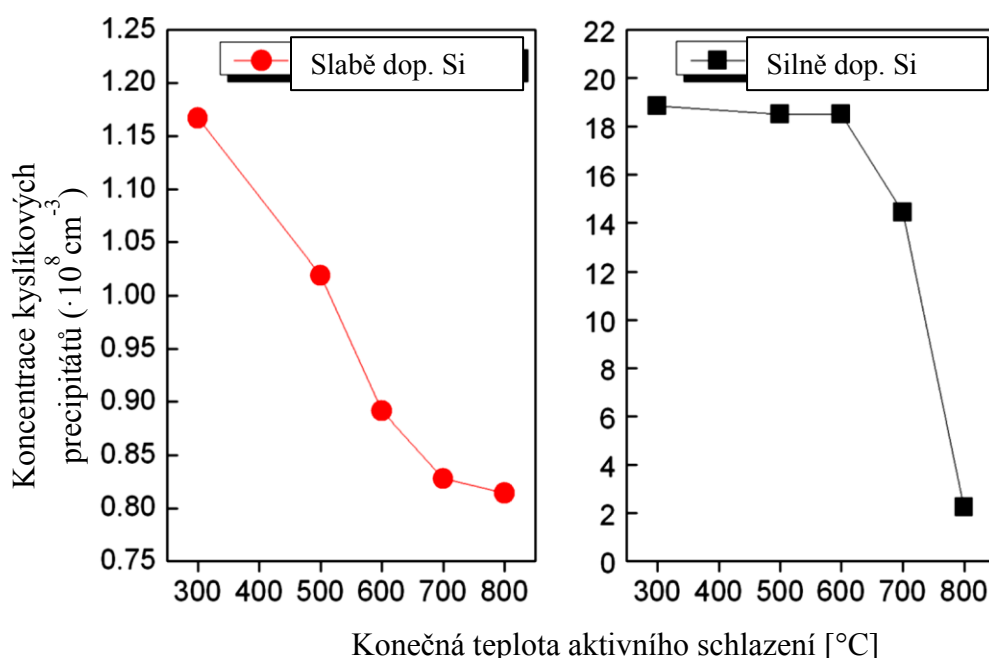
V případě dvoukrokového žíhání ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 8 h + $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 16 h) dochází podle TEM snímku (viz obrázek 1.25) a EDS spektra ke vzniku kyslíkových precipitátů ve tvaru polyedrů, což se shoduje například s [54]. EDS spektrum zároveň ukázalo stejně jako v případě 750°C žíhání nenulový obsah fosforu [53].



Obrázek 1.25: Snímek z TEM analýzy. Na snímku je kyslíkový precipitát s polyedrickým tvarem [53]. Copyright Zeng a kol.

Na základě výše uvedených analýz lze odhadovat, že SiP precipitáty, které vznikaly při teplotě žíhání 550-650 °C, sloužily jako zárodky pro růst kyslíkových precipitátů při žíhací teplotě kolem 1000 °C [53]. Jinými slovy lze říci, že docházelo k segregaci kyslíku na těchto SiP precipitátech.

Zeng a kol. se v další práci [55] opět věnovali SiP precipitátům, respektive vlivům žíhání a následného chlazení na vznik kyslíkových precipitátů v silně a slabě dopovaných Si CZ deskách. Zjistili, že při stejných podmínkách žíhání v argonu při teplotě 1230 °C docházelo při následném zchlazení (na teploty v rozsahu 600—800 °C) ke vzniku větší hustoty objemových mikrodefektů v případě silně fosforem dopovaných desek.

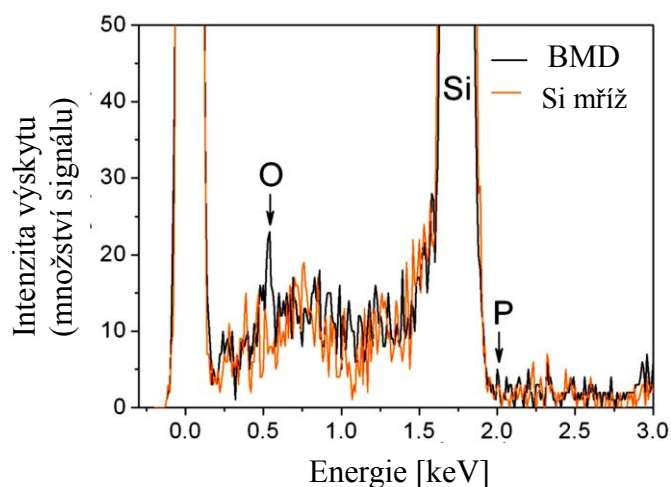


Obrázek 1.26: Grafy závislosti hustoty BMD na teplotě schlazení pro slabě a silně fosforem dopovaný CZ Si [55]. Copyright Zeng a kol.

Na obrázku 1.26 jsou grafy závislosti koncentrace kyslíkových precipitátů. V případě lehce dopovaného substrátu fosforem dochází ke spojitě změně koncentrace precipitátů. V případě silně fosforem dopovaných Si desek nastává skoková změna koncentrace kyslíkových precipitátů na rozsahu teplot zchlazení 800 → 600 °C [55].

EDS spektrum (obrázek 1.27) precipitátů kyslíku ukázalo stejně jako v [53] nepatrný obsah atomů fosforu v kyslíkových precipitátech, který se blížil signálu šumu. TEM snímky u desek, které podstoupily žíhací kroky s teplotami i nad 1200 °C výskyt SiP precipitátů nepotvrdily. Na základě EDS spekter a minulé práce [53] se Zeng a kol. domnívali, že z důvodu vyšší teploty (600-

800 °C oproti 550 °C) docházelo maximálně ke vzniku SiP zárodků, které sloužily jako zárodky pro vznik kyslíkových precipitátů, ale zároveň uznává, že EDS není schopno jasně přítomnost SiP precipitátů potvrdit. Důvodem nízkého signálu odpovídajícího fosforu by mohl být například fakt, že ze skenované plochy připadá malá část plochy na drobné kyslíkové precipitáty a mohlo tak dojít k překrytí signálu z precipitátů signálem z čisté Si mříže. Dalším důvodem mohla být mez detekce EDS, kdy EDS je schopno detekovat pouze prvky s procentuálním zastoupením v dané látce větším než 1 at.% [55]. V křemíkové mřížce je fosforu méně než 0,1 at.% [55].



Obrázek 1.27: EDS spektrum kyslíkových precipitátů (BMD) se srovnáním čisté Si mříže [55]. Copyright Zeng a kol.

1.4.2 Mikrodefekty v křemíkovém monokrystalu dopovaném arsenem a antimonem

V této podkapitole bude z důvodu nedostatku informací v odborné literatuře popsána jen precipitace kyslíku v CZ monokrystalech křemíku dopovaných arsenem, popřípadě antimonem. Dále je zde popsána distribuce defektů COP podél axiální osy krystalu. Informace o jiných mikrodefektech v arsenem nebo antimonem dopovaných křemíkových monokrystalech dostupná literatura pravděpodobně neposkytuje.

Precipitace kyslíku

Zhang a kol. [56] dosáhl kyslíkové precipitace v silně dopovaných Si krystalech antimonem a arsenem díky využití procesu RTP (z ang. Rapid Thermal Processing). RTP proces spočívá v prudkém zahřátí vzorků na vysokou teplotu (v případě křemíku > 800 °C), žíhání dlouhé nejvýše jednotky minut a následné zchlazení. Během procesu RTP je mj. známo, že dochází k injekci

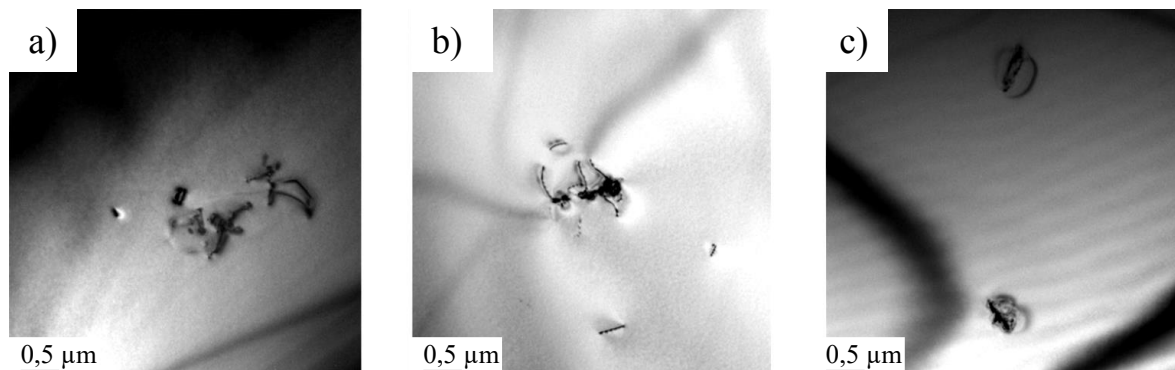
vakancí do objemu desky [57, 58]. Atomovové poloměry antimonu a arsenu jsou větší než atomový poloměr křemíku, důsledkem tohoto faktu dochází ke kompresnímu pnutí As a Sb atomů na okolní Si mříž. Uvolnění kompresního pnutí mohou poskytnout indukované vakance z RTP. Indukované vakance poskytují také prostor pro vznik kyslíkových precipitátů, v průběhu následujících vysokoteplotních kroků, kterými jsou nukleační žíhání ($\approx 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) a precipitační žíhání ($\approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Toto tvrzení je ověřeno experimentálně pro slabě dopované Si desky [56, 59]. Je nutné mít také na paměti, že k dosažení precipitace je mj. zapotřebí dostatečná koncentrace intersticiálních atomů kyslíku v desce.

Zhang a kol. [56] předpokládá existenci AsVO a SbVO komplexů, které fungují jako zárodky pro kyslíkové precipitáty. Předpoklad o existenci AsVO a SbVO komplexů vychází z kvantově-mechanických výpočtů metodou DFT (zkratka z *ang.* Density Functional Theory).

Na základě DFT výpočtů dochází pravděpodobněji k vytvoření páru dopant-vakance (DV pár) s vypočtenými energiemi $\leq -1,3\text{ eV}$, kdy dopantem je zde myšlen As nebo Sb, než ke vzniku páru dopant-kyslík (DO pár) s vypočtenými energiemi $\leq 0,01\text{ eV}$ [56]. Předpokládá se, že mechanismus vzniku dopant-vakance-kyslík (DVO komplexu), který je podle DFT výpočtů energeticky nejstabilnější ($< -2,3\text{ eV}$) [56], je následovný:

Při vysokoteplotním procesu RTP mají vakance tendenci se „usadit“ u nejbližšího atomu As nebo Sb, z důvodu snížení jejich kompresního pnutí na své okolí. Následně dochází k „zachycení“ vakance dopujícím atomem za vzniku DV páru. Při chladicí části procesu RTP společně s počátkem následného nukleačního žíhání (na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$), atomy kyslíku v intersticiálních polohách difundují k AsV popřípadě SbV párům, což má za následek vznik komplexů DVO (AsVO, respektive SbVO) [56]. Takto vzniklé komplexy mohou fungovat jako zárodky (nuklea) pro následný precipitační růst. Podmínkou zde zůstává dosažení nadkritické velikosti zárodků, dle teorie růstu zárodků kyslíkových precipitátů.

Zhang a kol. [56] po provedeném žhání pozorovali planární kyslíkové precipitáty (obrázek 1.28c) a shluky dislokací vycházejících z precipitátů nebo v jejich těsné blízkosti (obrázek 1.28a a 1.28b).



Obrázek 1.28: Objemové mikrodefekty analyzované pomocí TEM. a) CZ Si desky dopovaná As, b) CZ Si deska dopovaná Sb. Vzorky ze snímků a) a b) byly po RTP žhány 800 °C/32 h + 1000 °C/32 h. Snímek c) CZ Si deska dopovaná Sb a žhána při 900 °. Vzorky ze všech snímků byly nejdříve předžhány RTP procesem na teplotě 1250 °C po dobu 60 s [56]. Copyright Zhang a kol.

Podle experimentů Zhanga a kol. [56] (žhací kroky zmíněné v tomto odstavci jsou také v tabulce 5) dochází k nukleaci kyslíkových precipitátů v krystalech dopovaných antimonem po RTP na 1250 °C/60 s a následném žhání při 800 °C/32 h + 1000 °C/32 h, 900 °C nebo 1000°C/32 h. V případě krystalů dopovaných arsenem dochází k nukleaci precipitátů kyslíku po RTP na 1250 °C/60 s a následném žhání při 800 °C/32 h + 1000°C/32 h. V ostatních případech, které jsou zmíněny výše u precipitace silně dopovaného krystalu antimonem, k nukleaci precipitátů nedochází. V případě dopování antimonem lze dosáhnout precipitace za podmínek stejných jako výše v tomto odstavci pro antimon i bez RTP, rozdíl je pouze v nižší koncentraci objemových mikrodefektů [56].

Tabulka 5: Přehled žíhacích kroků podle [56].

	1. RTP	2. Žíhací krok	3. Žíhací krok
Dvoukrokové žíhání	1250 °C/60 s	800 °C /32 h	1000 °C / 32 h
Jednokrokové žíhání	1250 °C/60 s	900, 1000 °C/32h	---
Jednokrokové žíhání	1250 °C/60 s	750 °C/ 64h	---

Defekty COP

Borionetti a kol. [60] sledovali závislost počtu defektů COP podél celého arsenem silně dopovaného monokrystalu a také antimonem silně a slabě dopovaného monokrystalu.

Z jejich výsledků je patrné, že v případě silně arsenem dopovaného krystalu křemíku byl nejvyšší počet defektů COP na deskách z oblasti začátku těla monokrystalu (průměrně 140 defektů připadající na povrch desky) [60]. Následně byl pozorován pokles až do délky těla krystalu 25 cm, kde byl výskyt defektů COP v řádu jednotek [60]. Takto nízký počet defektů COP pozorovali až do konce těla krystalu. Tento jev si Borionetti a kol. vysvětlují nárůstem kritické hodnoty poměru v/G_{crit} vlivem arsenu.

V případě měření počtu defektů COP na antimonem dopovaných deskách bylo zjištěno, že trend je vůči trendu arsenem silně dopovaných desek opačný. Respektive, že nejnižší počet defektů COP byl pozorován na deskách ze začátku těla krystalu a následně docházelo k nárůstu počtu defektů směrem ke konci těla monokrystalu bez ohledu na koncentraci dopantu [60]. Síla dopování však ukázala, že v případě silně antimonem dopovaného monokrystalu byl počet defektů COP oproti počtu defektů na slabě dopovaných deskách až čtyřnásobný (až 800 defektů COP připadající

na povrch desky oproti 200 defektům) [60]. V případě dopování antimonem Borionetti a kol. předpokládají, že dochází k poklesu kritické hodnoty v/G_{crit} .

Monokrystal dopovaný arsenem měl rozsah koncentrace dopantu $1 - 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a koncentraci kyslíku $4,5 - 8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$ [60]. Monokrystal slabě dopovaný antimonem měl rozsah koncentrace dopantu $2,9 - 7,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a koncentraci kyslíku $7,5 - 9 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$ [60]. Monokrystal silně dopovaný antimonem měl rozsah koncentrace dopantu $1,6 - 2,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a koncentraci kyslíku $3,5 - 6,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$ [60].

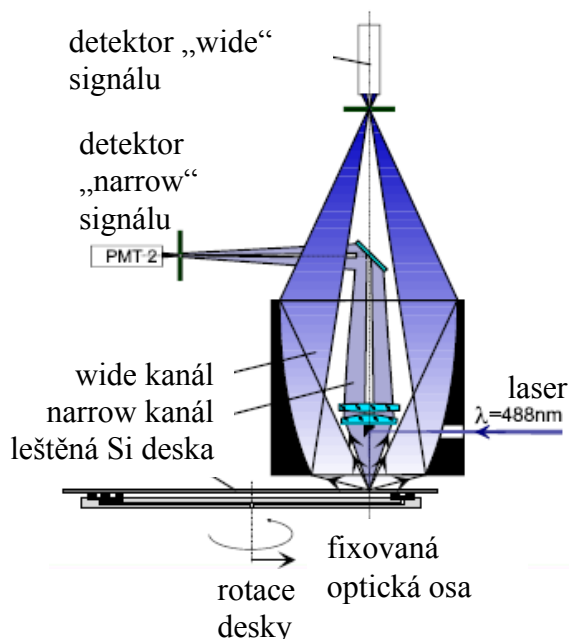
1.5 Laserová analýza a metody zvýraznění mikrodefektů

V této podkapitole bude popsán princip zařízení pro laserovou analýzu povrchu křemíkových desek, která byla využita k získání axiálního profilu počtu defektů COP v CZ monokrystalech typu N analyzovaných v experimentální části.

Dále budou v této podkapitole popsány podstaty standardizovaných polovodičových testů, které slouží k zvýraznění mikrodefektů pro mikroskopickou analýzu.

1.5.1 Metoda rozptylu laserového paprsku

Výstupní analýza leštěného povrchu křemíkových desek se v ON Semiconductor Czech Republic provádí metodou rozptylu laserového paprsku na zařízení KLA Surfscan SP1 TBI.



Obrázek 1.29: Schéma konstrukce laserové analýzy Si desky zařízením KLA Surfscan SP1 TBI [6]. Copyright ON Semiconductor CR.

Základními částmi zařízení Surfscan jsou 488nm argonový laser a jednosignálové detektory. Schéma laserové analýzy zařízením Surfscan je na obrázku 1.29 [6].

Výstupem SP1 je především přehled o počtu částic (nečistoty) a defektů na povrchu analyzovaných desek ve formě map a distribucí.

Analyzované defekty mohou být dvojího druhu:

- a) procesní (například mechanické škráby desek vzniklé jejich manipulací)
- b) růstové (defekty COP)

Před samotným měřením probíhá kalibrace měření na VLSI standardech - latexových sférických částicích nalepených na leštěných Si deskách. Rozlišení defektů COP a částic probíhá na základě poměru detekovaného signálu v kanálech *wide* a *narrow*. V případě částic se předpokládá sferoidní tvar a z čehož se dále vyvozuje, že z větší části dojde k rozptýlení dopadajícího laserového záření do šířky – do *wide* kanálu. V případě COP se předpokládá tvar „pyramidálního bodnutí“ v povrchu desky a tudíž, že kolmo k desce dopadající záření se z větší části rozptýlí do *narrow* kanálu [6].

1.5.2 Metody zvýraznění mikrodefektů

Precipitační test

Kyslíkové precipitáty bývají většinou příliš malé, aby je bylo možné detekovat optickým mikroskopem bez nějakého zviditelnění nebo zvýraznění. Precipitační test si klade za cíl vytvořit anebo zvětšit kyslíkové precipitáty pro jejich lepší zviditelnění při selektivním leptání a pro snadnější analýzu na optickém mikroskopu.

Precipitační test má dvě základní varianty, které popisuje ASTM norma. Varianta označována jako A-test popisuje jednokrokový žíhací krok při teplotě 1050 °C/16 h [61]. Varianta označována jako B-test se skládá oproti A-testu navíc z nukleačního kroku 750 °C/4 h, který umožňuje vznik nukleí oxidových precipitátů. Dále obsahuje růstový krok 1050 °C/16 h, který je shodný s A-testem [62].

Precipitační test má také definované rychlosti nárůstu a poklesu teplot, či přítomnou atmosféru, nicméně bývá upravován pro individuální potřeby experimentu nebo možnosti dostupného zařízení.

OISF test

OISF test patří mezi standardizované testy a je definován ASTM normou [63]. Při OISF testu se termickou oxidací leštěného povrchu křemíkové desky zviditelňují mikrodefekty z oblasti pod povrchem desky. Základem OISF testu je termická oxidace křemíkové desky, provedena při teplotě ≥ 1000 °C. Termickou oxidací křemíkové desky se z fázového rozhraní oxid/křemík indukují do objemu desky křemíkové intersticiály. Teploty ≥ 1000 °C jsou vzhledem k teplotě tání křemíku (≈ 1420 °C) poměrně vysoké a poskytnutí dostatečnou energií k dostatečné difúzi injektovaných Si intersticiálů do objemu desky k objemovým defektům za vzniku vrstevných chyb.

Po oxidaci probíhá sleptání oxidu kyselinou fluorovodíkovou a následně sleptání povrchu selektivním leptadlem ke zvýraznění OISF.

Selektivní leptání

Selektivní leptání se využívá k zvýrazňování mikrodefektů v monokrystalu křemíku pro snadnější následnou analýzu pod mikroskopy. Selektivní leptání znamená, že dochází k různě rychlému leptání v závislosti na pnutí v krystalografické mřížce anebo změně materiálu. Obecně lze říci, že leptací rychlost je nejnižší pro atomárně nejhustější roviny, v případě křemíku se jedná o krystalografické roviny $\{111\}$ [64].

Pro selektivní leptání křemíku existuje nespočet leptadel. Je možno je řadit například podle vhodnosti pro parametry dané desky (typ a koncentrace dopantu, krystalografická orientace) nebo podle složení leptadla (zpravidla na leptadla obsahující a neobsahující látky s karcinogenním iontem Cr^{6+}).

Vybrané příklady nejpoužívanějších selektivních leptadel křemíkových desek jsou uvedeny v tabulkách 6 a 7.

Tabulka 6: Nejpoužívanější leptadla s obsahem chromu [61, 65-69].

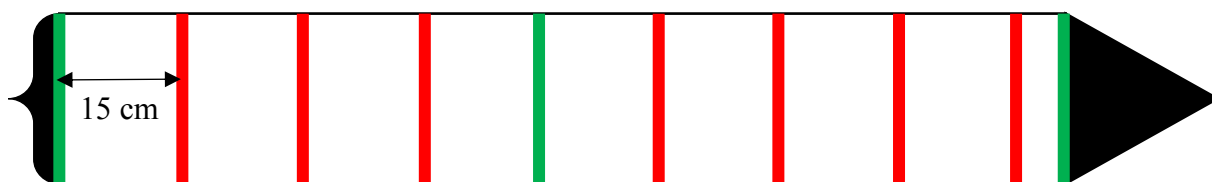
leptadlo	složení	orientace	dopant	resistivita [Ωcm]	detekovatelný defekt
Secco [65]	a) 44 g $K_2Cr_2O_7$ v 1000 cm^{-3} H_2O b) HF (48 %) a) : b) = 1:2	100	všechny	> 0,01	OISF
Wright [66]	a) 45 g CrO_3 v 90 cm^{-3} H_2O b) 6 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ v 180 cm^{-3} H_2O c) 90 cm^{-3} HNO_3 (69 %) d) 180 cm^{-3} CH_3COOH (98 %) e) HF (49 %) smíchání od a) postupně po e)	všechny	všechny	> 0,02	OISF, objemové mikrodefekty, dislokace
Yang [67]	a) 200 g CrO_3 v 1000 cm^{-3} H_2O b) HF (49 %) a) : b) = 1:1	100 111 110	-	-	objemové mikrodefekty
Sirtl [61]	a) 50 g CrO_3 v 100 cm^{-3} H_2O b) HF (48 %) a) : b) = 1:1	111	-	-	dislokace, vrstevné chyby
Schimmel [68]	a) 75 g CrO_3 v 1000 cm^{-3} H_2O b) HF (48 %) a) : b) = 1:2	100	všechny	> 0,01	dislokace

Tabulka 7: Nejpoužívanější leptadla bez obsahu chromu [70].

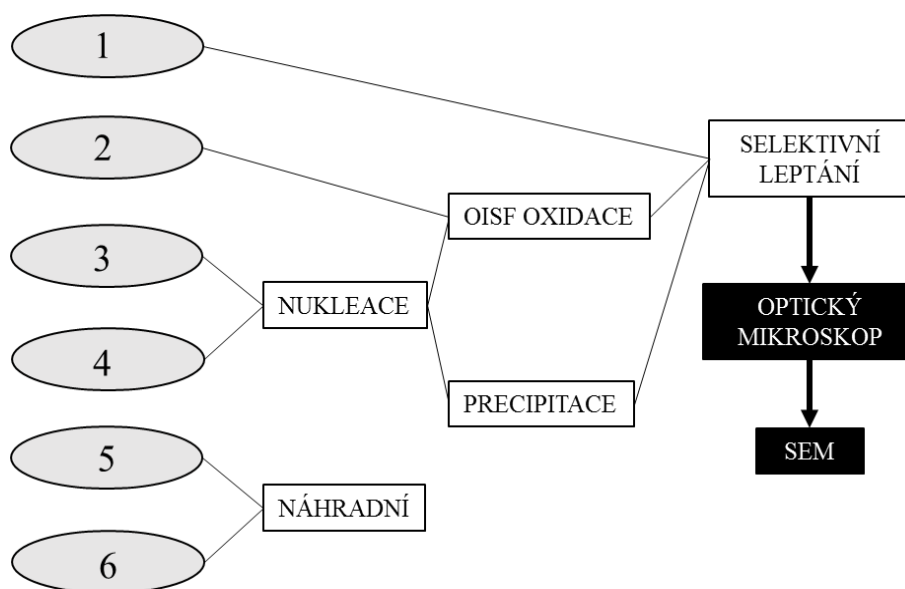
leptadlo	složení
MEMC	a) 36 obj.% HF (49 %) b) 25 obj.% HNO ₃ (70 %) c) 18 obj.% CH ₃ COOH (98 %) d) 21 obj.% H ₂ O přidat 1 g Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O na 100 cm ⁻³ smíchané kyseliny
JEITA	a) 3,59 obj.% HF (49 %) b) 53,57 obj.% HNO ₃ (69 %) c) 21,42 obj.% CH ₃ COOH (100 %) d) 21,42 obj.% H ₂ O e) 0,0083 g KI v 100 cm ⁻³ H ₂ O
Toshiba	a) 25 cm ⁻³ HF (49 %) b) 100 cm ⁻³ HNO ₃ (70 %) c) 300 cm ⁻³ CH ₃ COOH (99 %) d) 0,1 g CuNO ₃ e) 5 cm ⁻³ AgNO ₃
OPEC	a) 50cm ⁻³ H ₂ O ₂ b) 50 cm ⁻³ HF c) 100 cm ⁻³ CH ₃ COOH

2 Experimentální část

Na experimentální testy byly provedeny odběry křemíkových desek z třech monokrystalů křemíku, kdy jeden z těchto 3 monokrystalů byl dopovaný fosforem, druhý arsenem a třetí antimonem. Tažení těchto tří monokrystalů proběhlo bez využití magnetického pole. Křemíkové desky měly průměr 200 mm a tloušťku 725 μm a byly z jedné strany vyleštěny do zrcadlového lesku. Odběry byly prováděny v pravidelných intervalech každých 15 cm (viz. obrázek 2.1), kdy každý odběr znamenal odběr 6 desek. Na obrázku 2.1 jsou schématicky znázorněny odběry desek z monokrystalů, kdy každá svislá červená čára označuje odběr šestice desek. Poslední odběr byl vždy proveden z úplného konce těla krystalu, čili bez respektování 15cm mezery. Obrázek 2.1 ukazuje odběry z fosforem dopovaného monokrystalu, odběry z ostatních dvou monokrystalů byly principiálně stejné. Zeleně jsou zvýrazněny desky označované jako desky ze začátku, středu a konce těla monokrystalu. Termín *tělo monokrystalu* zde označuje válcovou část krystalu.



Obrázek 2.1: Schéma 10 odběrů experimentálních desek z fosforem dopovaného monokrystalu.



Obrázek 2.2: Schéma experimentálních testů.

Obrázek 2.2 ukazuje schéma, jak byly desky z každé šestice rozřazeny na jednotlivé experimentální kroky. Je vhodné poznamenat, že celým výrobním procesem neprošlo z každé šestice vždy všech 6 desek. Z každé šestice desek byly k experimentům k dispozici minimálně 4.

Obrázek 2.2 schématicky popisuje hlavní operace experimentální práce s experimentálními deskami. Deska označená na obrázku 2.2 číslem 1 označuje referenční desku, která nebyla podrobena žádným vysokoteplotním operacím. *Nukleace* označuje žihání desek při 750 °C po dobu 8 h ve vertikální peci Thermco Systems VTR-7000. *OISF oxidace* označuje termickou oxidaci desek při 1150 °C po dobu 3 h ve vertikální peci Thermco Systems VTR-7000. *Precipitace* označuje žihání desek při teplotě 1050 °C po dobu 16 h v peci Thermco Systems VTR-7000. *Selektivní leptání* označuje leptání vybraných vzorků v selektivních leptadlech označovaných v ON Semiconductor Czech Republic jako „Wright“ a „Sirtl“, jedná se o upravená selektivní leptadla podle Wrighta a Sirtla. Teplota leptadla byla vždy dána teplotou v místnosti. Složení obou leptadel jsou v tabulce 5. Po selektivním leptání byly vzorky analyzovány na optickém mikroskopu Olympus MX50 a skenovacím elektronovém mikroskopu TESCAN Fera3.

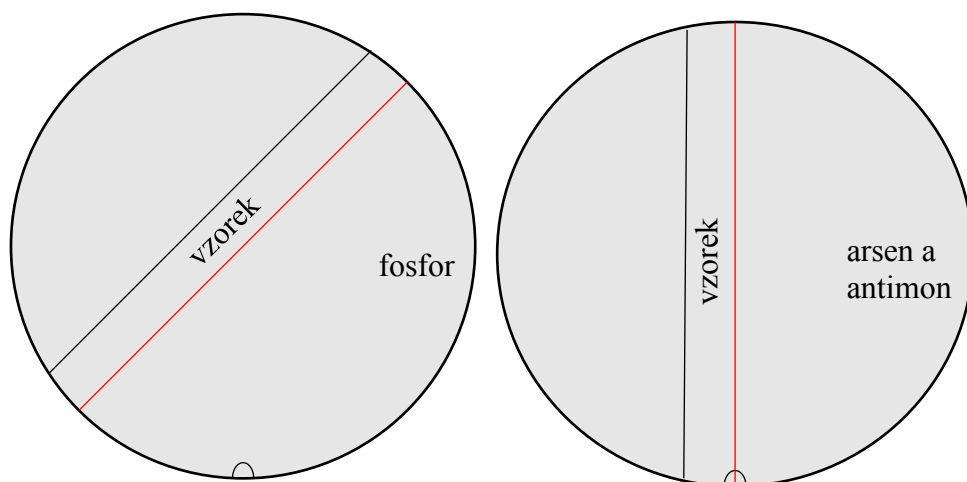
Tabulka 5: Složení selektivních leptadel označovaných jako „Wright“ a „Sirtl“.

dopant	atomový průměr [pm]
„Wright“	HF, CH ₃ COOH, HNO ₃ , H ₂ CrO ₄ , CuCl ₂ ·H ₂ O, H ₂ O
„Sirtl“	HF, H ₂ CrO ₄ , H ₂ O

V případě všech experimentálních desek byla změřena rezistivita bezkontaktní metodou vířivých proudů na zařízení ADE Instruments Ultrascan 9600, následně byl změřen počet COPs na leštěných površích desek metodou rozptylu laserového paprsku na zařízení KLA Surfscan SP1 TBI.

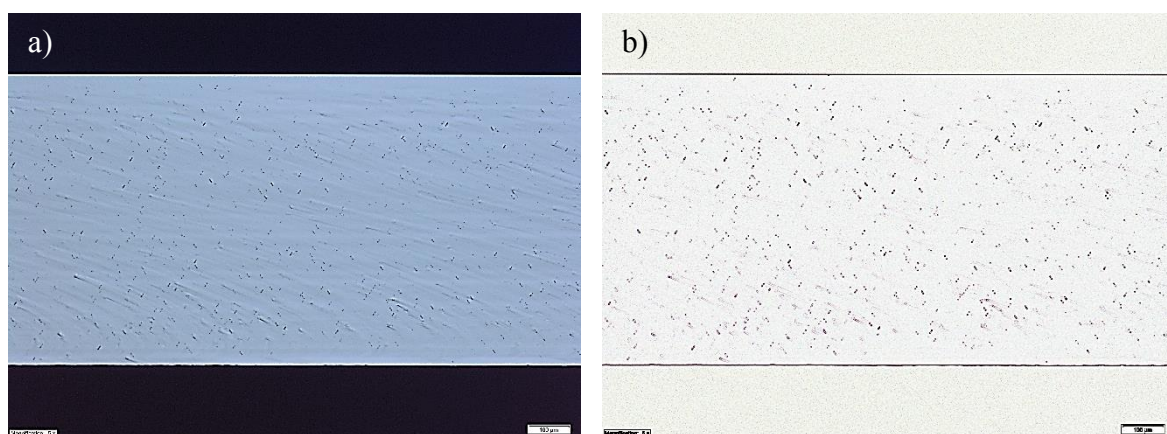
Ke každému monokrystalu je níže přiložen také profil rychlosti tažení a profil koncentrace atomů kyslíku. Koncentrace kyslíku byla měřena metodou SIMS externí společností. Měření metodou SIMS u externí společnosti bylo zajištěno společností ON Semiconductor Czech Republic.

Byly připraveny vzorky pro analýzu distribuce mikrodefektů v křemíkových deskách pomocí optického mikroskopu. Příprava vzorků spočívala ve vylomení 1,5cm pásků podle obrázku 2.3. Analyzovaný lom z pásku byl vždy lom, který procházel středem desky.



Obrázek 2.3: Schématický obrázek vylomených vzorků z křemíkových desek.

Pro zvýraznění distribuce mikrodefektů byly snímky z optického mikroskopu digitálně zvýrazněny metodou *detekce hran*. Pro kvalitativní analýzu mikrodefektů byly snímky z optického mikroskopu ponechány v originálním zobrazení. Názorný příklad rozdílu vzhledu originálního snímku před a po digitálním zvýraznění je na obrázku 2.4.

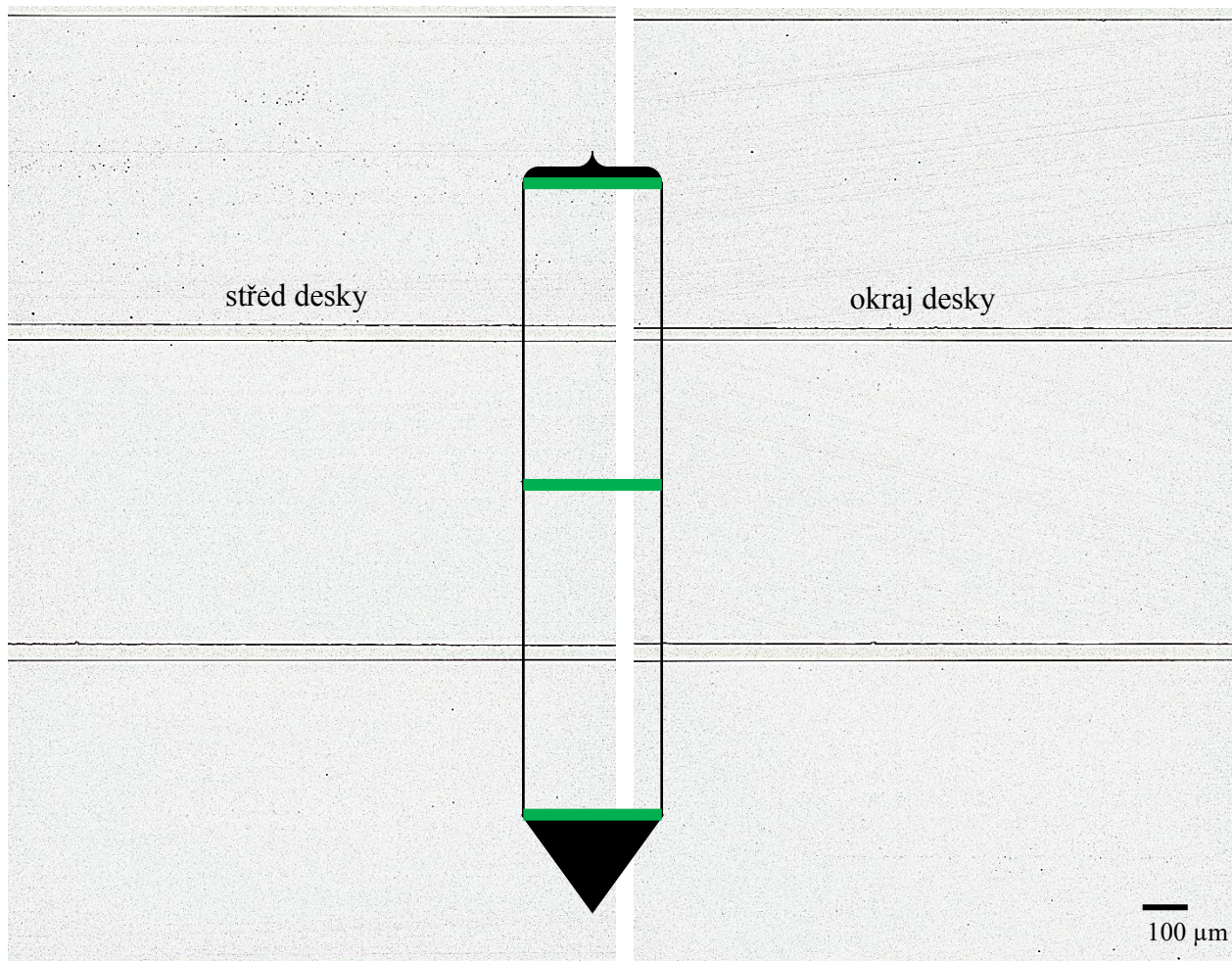


Obrázek 2.4: Snímky leptaného lomu fosforem dopované desky. Střed desky. Leštěná strana desky je nahoře. a) Originální snímek z optického mikroskopu; b) Digitálně upravený snímek a).

2.1 Analýza desek z fosforem dopovaného monokrystalu

2.1.1 Analýza referenčních desek

Nejdříve byly analyzovány *referenční desky*, které nebyly podrobeny žádné vysokoteplotní operaci. Referenční desky byly leptány v selektivním leptadle „Wright“ po dobu 3 min.



Obrázek 2.5: Lomy fosforem dopovaných desek sloužící jako reference.

Na obrázku 2.5 lze vidět přehled výskytu mikrodefektů (černé tečky) sledovaných na lomech desek ze začátku, středu a konce těla monokrystalu. Pro lepší orientaci je v obrázku vloženo schéma monokrystalu s vyznačenými místy odběru desek, které jsou zde analyzovány. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okraje desek. Ze snímků lze vidět, že nejvyšší koncentrace mikrodefektů je na začátku monokrystalu uprostřed. Z 10 analyzovaných desek byla

nejvyšší koncentrace mikrodefektů v desce ze začátku monokrystalu. Koncentrace mikrodefektů se od středu desky ze začátku monokrystalu radiálně i axiálně snižovala až na hodnotu blízké nule.

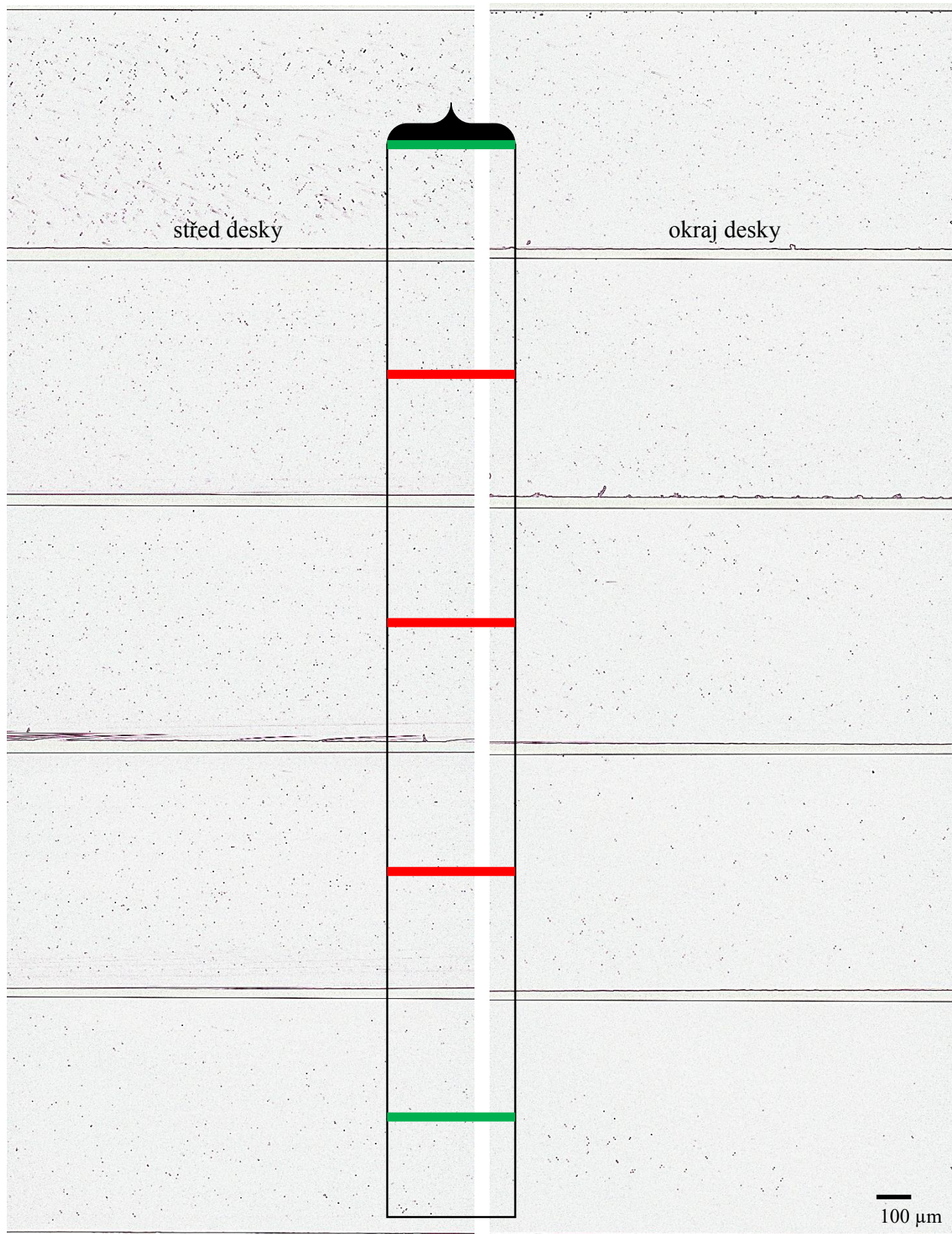
Zároveň byl sledován povrch vylomených pásků. Na obrázku 2.6 lze vidět charakteristický snímek referenčního vzorku pod kolimovaným světlem. Na povrchu vzorku nebyly viděny pod kolimovaným světlem ani pod optickým mikroskopem žádné mikrodefekty. Na povrchu vzorku lze pozorovat pouze známky nedokonalého oplachu.



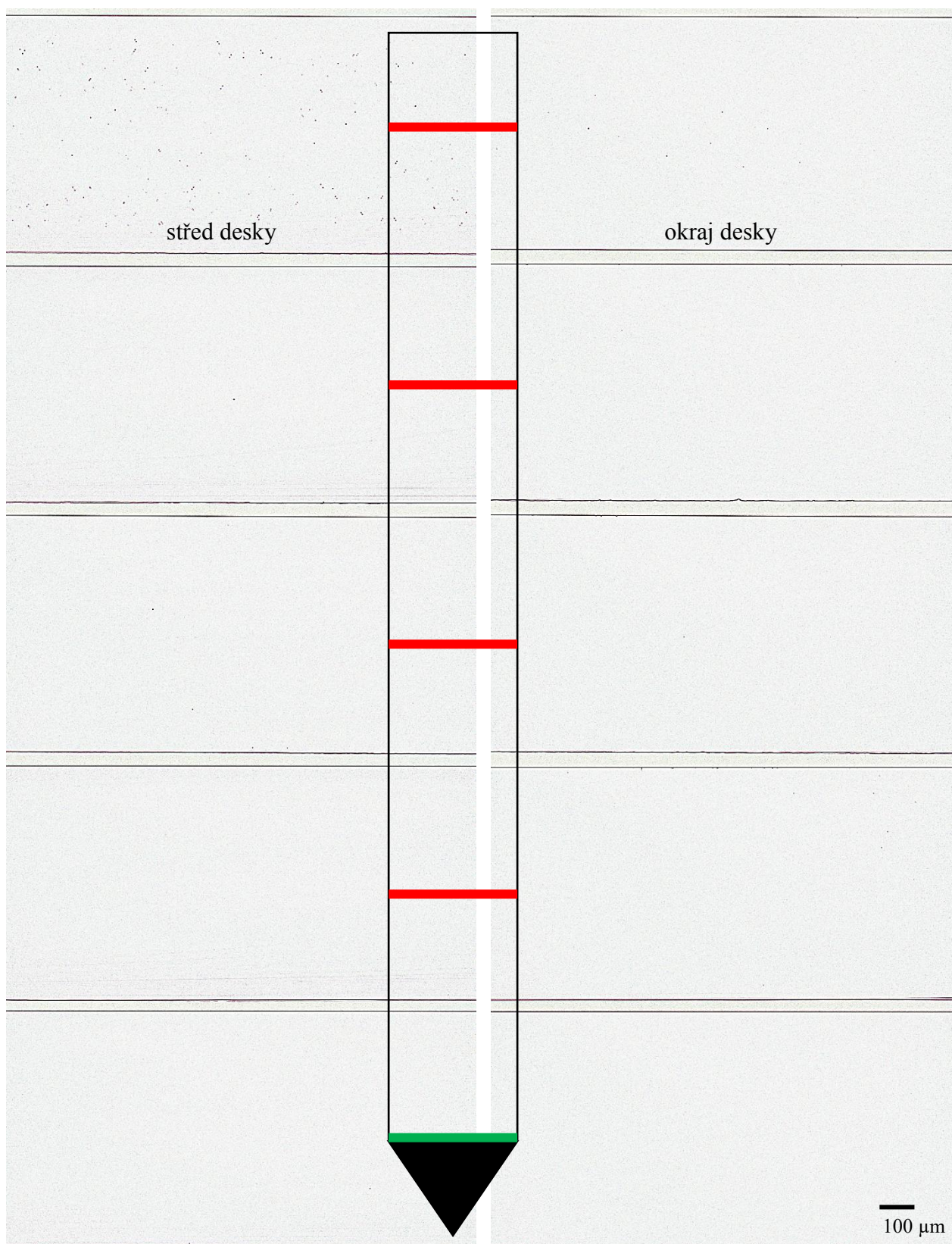
Obrázek 2.6: Leptaný povrch fosforem dopované desky sloužící jako reference.

Pro získání distribuce objemových mikrodefektů v monokrystalech křemíku byl zvolen jako hlavní charakterizační test *test precipitační*. Mikrodefekty byly sledovány na lomech desek ze všech odběrů z monokrystalu.

2.1.2 Analýza desek po precipitačním testu

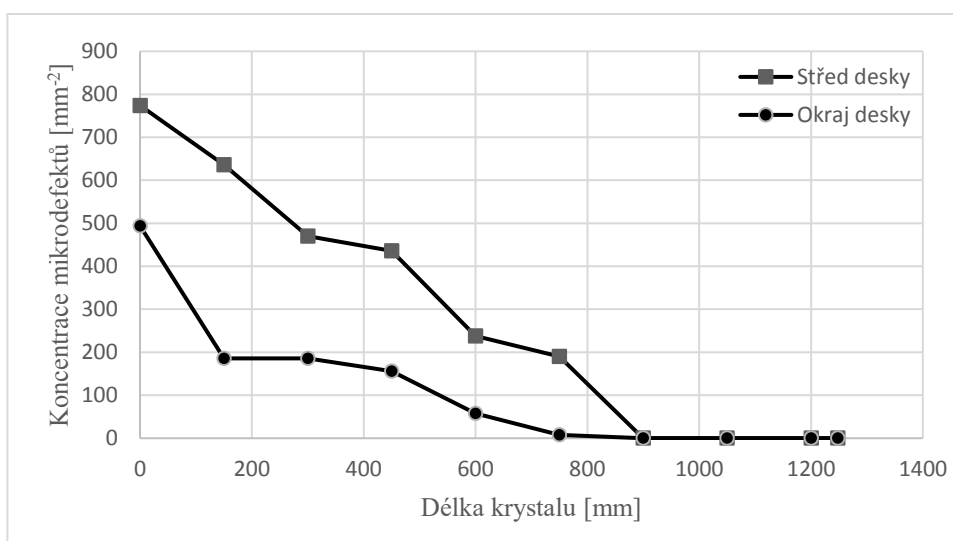


Obrázek 2.7: Lomy desek po precipitačním testu z 1. poloviny fosforem dopovaného krystalu.



Obrázek 2.8: Lomy desek po precipitačním testu z 2. poloviny fosforem dopovaného monokrystalu.

Na obrázcích 2.7 a 2.8 lze vidět snímky lomů fosforem dopovaných desek z optického mikroskopu. Lomy byly leptány po dobu 90 s v selektivním leptadle „Wright“. Snímky z optického mikroskopu byly upraveny metodou detekcí hran pro digitální zvýraznění mikrodefektů. Snímky, které se nachází nalevo pochází z oblasti středu desek a snímky napravo pochází z oblasti 15-30 mm od okraje desek. Snímky z obrázků 2.7 a 2.8 ukazují charakteristickou koncentraci mikrodefektů z dané oblasti. Ze snímků je patrné, že se koncentrace mikrodefektů snižuje axiálně i radiálně. Koncentrace mikrodefektů v závislosti na místě odběru je graficky znázorněna na obrázku 2.9.



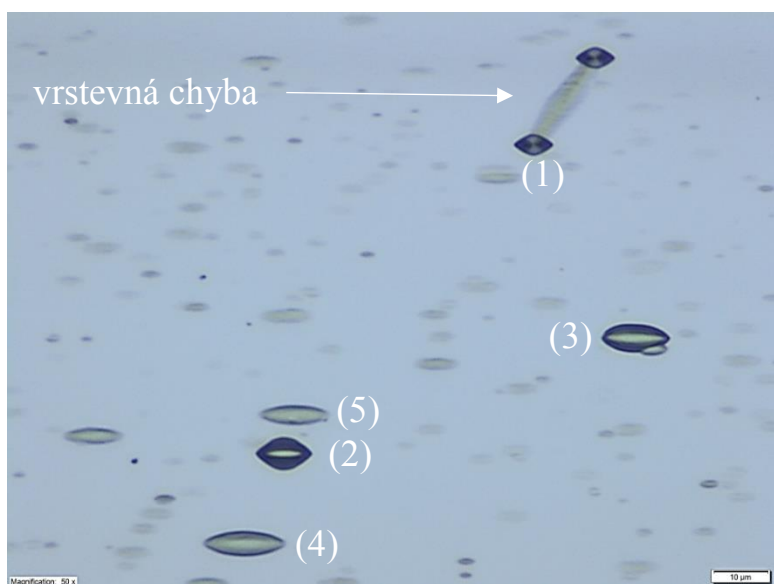
Obrázek 2.9: Axiální profil počtu mikrodefektů ve fosforem dopovaném monokrystalu.

Z obrázku 2.9 je patrné, že od odběru v 950. mm do konce krystalu byla koncentrace mikrodefektů blízká nule.

Distribuce koncentrace mikrodefektů v deskách po precipitačním testu potvrdila distribuci mikrodefektů v objemu referenčních desek.

2.1.2.1 Analýza mikrodefektů

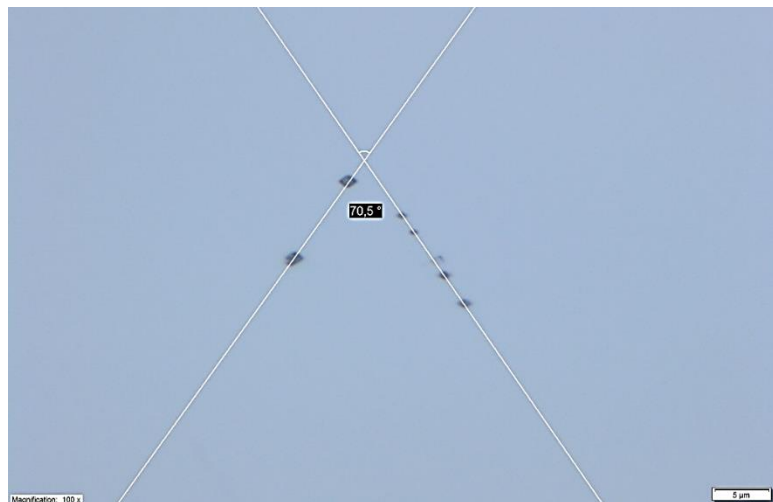
Ve fosforem dopovaném monokrystalu byly nalezeny mikrodefekty, které jsou zachyceny na obrázku 2.10.



Obrázek 2.10: Snímek leptaného lomu fosforem dopované desky. Střed desky.
Přehled druhů mikrodefektů - měřítko 10 μm, doba leptání 24 min.

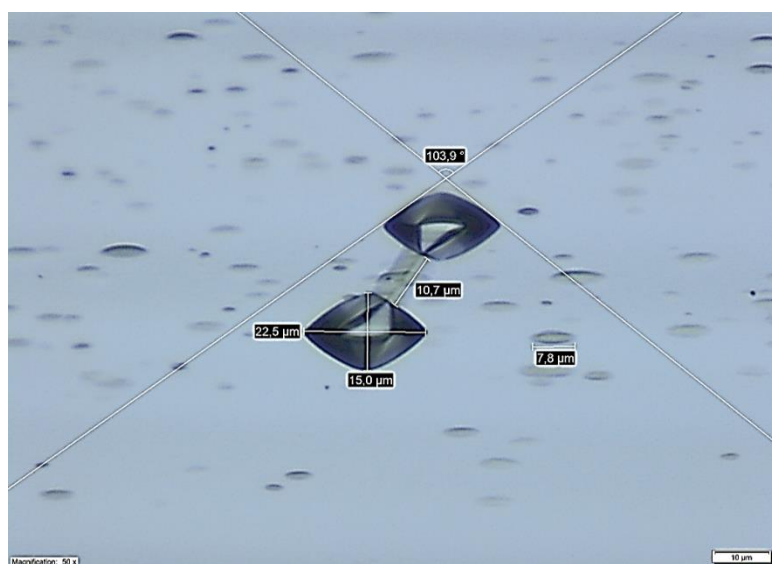
Na snímku lze vidět charakteristickou vrstevnou chybu, která je ohraničena parciální dislokací (1). Mikrodefekty (2-5) mohou být podle podobnosti s obrázkem 1.21c) z podkapitoly 1.4.1 kyslíkové precipitáty, vrstevné chyby a dislokace. Je vhodné poznamenat, že vzorek z obrázku 2.10 byl leptán 1 + 3 + 20 min. Z důvodu opakovaného leptání vzorku je možné, že některé z ostatních neoznačených nálezů jsou artefakty z leptání.

Ve fosforem dopovaných deskách byly vrstevné chyby orientovány dvěma směry. Úhel, který vrstevné chyby mezi sebou svíraly byl $70,5^\circ$ viz. obrázek 2.11. Úhel $70,5^\circ$ odpovídá úhlu, který svírají směry $\langle 111 \rangle$. Vrstevné chyby leží tedy v rovinách $\{111\}$.



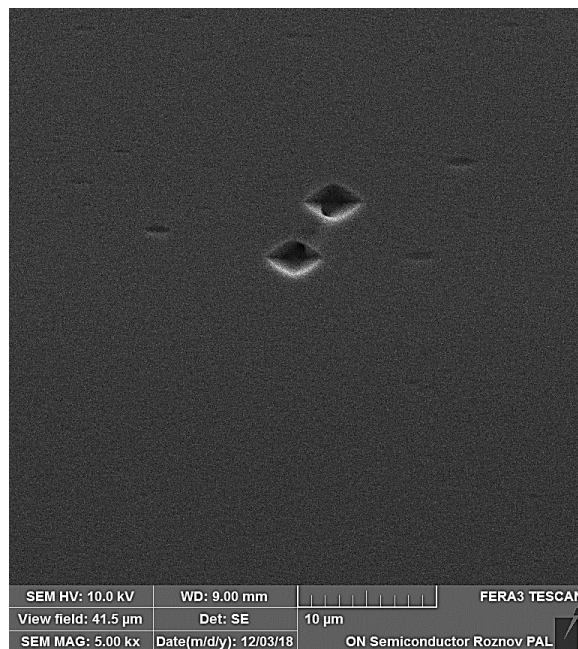
Obrázek 2.11: Snímek leptaného lomu fosforem dopované desky. Střed desky. Leštěná strana desky je nahoře. Měření úhlu mezi vrstevnými chybami - měřítko $5\ \mu\text{m}$.

Opakovaným leptáním na celkovou dobu leptání 24 min selektivním leptadlem „Wright“ lze detailně pozorovat vrstevnou chybu, která se vyskytovala opakovaně ve fosforem dopovaných deskách po precipitačním testu i po OISF testu.



Obrázek 2.12: Snímek leptaného lomu fosforem dopované desky. Střed desky. Leštěná strana desky je nahoře. Rozbor vrstevné chyby ohraničené parciální dislokací - měřítko $10\ \mu\text{m}$, doba leptání 24 min.

Na obrázku 2.12 je provedeno detailní měření vrstevné chyby a ohraničujících parciálních dislokací. Z obrázku 2.12 lze vyčíst, že leptové důlky mikrodefektů a vrstevných chyb může dosahovat velikosti i několika desítek mikrometrů, zde je však nutné zmínit, že velikost leptového důlku je silně ovlivněna dobou leptání. Z velikosti leptového důlku nelze určovat velikost objemových mikrodefektů. Lze však měřit délky vrstevných chyb. Dále je možné říci, že vnitřní úhly 2 velkých leptových důlků jsou přibližně 104° a 76° .



Obrázek 2.13: Snímek leptaného lomu fosforem dopované desky. Střed desky. Vrstevná chyba ohraničena parciální dislokací – měřítko 100 μm , doba leptání 5 min.

Obrázek 2.13 ukazuje detail vrstevné chyby pořízený na skenovacím elektronovém mikroskopu Tescan Fera3.

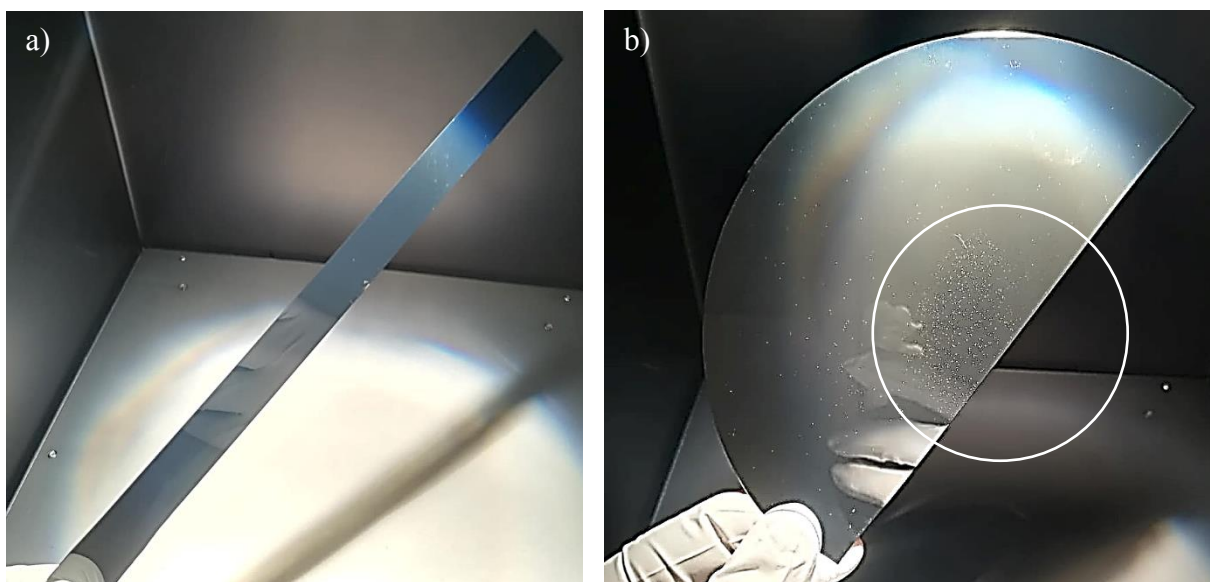
Precipitační test se skládal z dvoufázového žíhání. Bylo provedeno nukleační žíhání při 750°C po dobu 8 h, po žíhání byly desky zchlazeny na pokojovou teplotu a následně žíhány při teplotě 1050°C po dobu 16 hodin a opět zchlazeny. Žíhané desky byly leptány 10 min v kyselině fluorovodíkové pro odstranění oxonitridové vrstvy z povrchu desek, která pochází z vysokoteplotního žíhání v atmosféře vzduchu. Desky byly nalámány a lomy byly leptány po dobu 90 s v selektivním leptadle „Wright“.

Podle B-testu ASTM normy [X77], který je uveden v podkapitole 1.6.3, je doba nukleačního žíhání 4 h. Doba nukleačního žíhání v této práci byla 8 h. Prodloužení doby nukleačního žíhání je po vzoru Zenga a kol. [X12]. Předpokládáme, že použitím delší doby nukleačního žíhání bude poskytnuto více času pro difúzi intersticiálních atomů do míst vzniku zárodků mikrodefektů. Jinými slovy se předpokládá, že delší dobou nukleačního žíhání bude podpořena celková precipitace. Zde zmíněné podmínky precipitačního testu platí pro desky ze všech tří monokrystalů.

2.1.3 Analýza desek po OISF testu

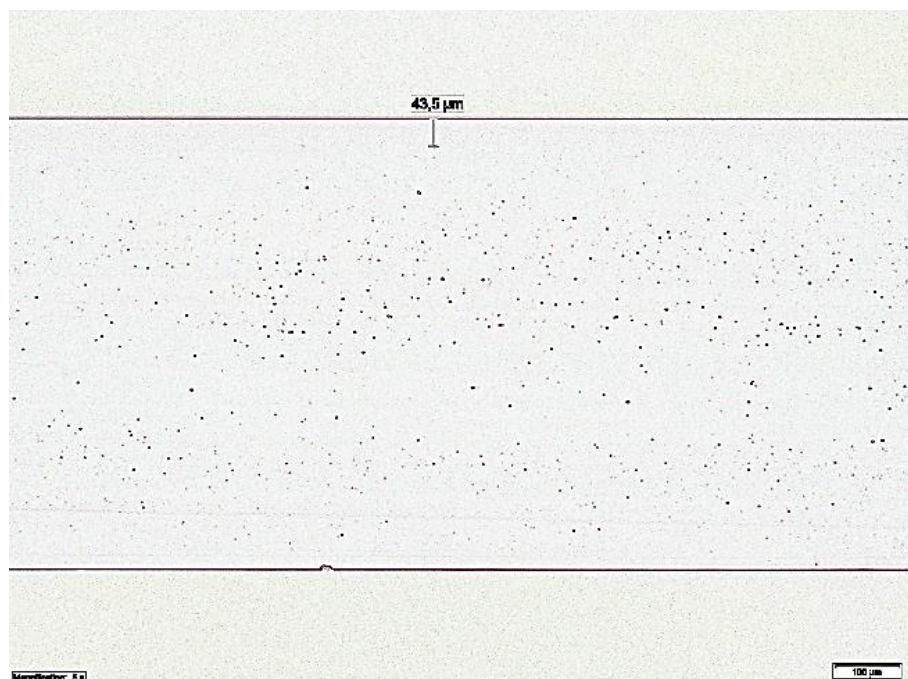
Na deskách ze všech 10 odběrů fosforem dopovaného monokrystalu byl proveden *OISF test*. Po leptání po dobu 1 min v selektivním leptadle „Wright“.

Na obrázku 2.14a) lze vidět povrch fosforem dopované desky odebrané z délky 15 cm těla monokrystalu, kde nebyly nalezeny OISF. Na obrázku 2.14b) lze vidět povrch referenční borem dopované desky s nálezem OISF ve vyznačené kružnici. Oba vzorky byly sledovány pod kolimovaným světlem. Povrch vzorku z obrázku 2.14a) je charakteristický pro všechny fosforem dopované desky, které byly podrobeny OISF testu. Jinými slovy na žádné fosforem dopované desce nebyly pozorovány OISF.



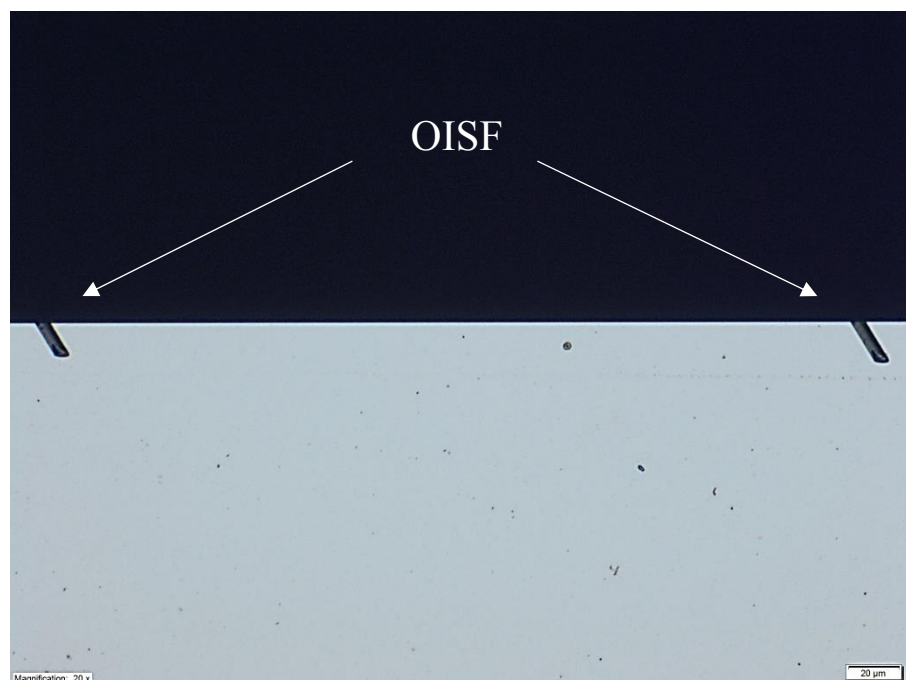
Obrázek 2.14: a) Leptaný povrch fosforem dopované desky po OISF testu;
b) Leptaný povrch borem dopované desky po OISF testu s nálezem OISF.

Po analýze leptaného povrchu byla provedena analýza leptaného lomu. Leptaný lom vzorku z obrázku 2.14a) je na snímku 2.15.



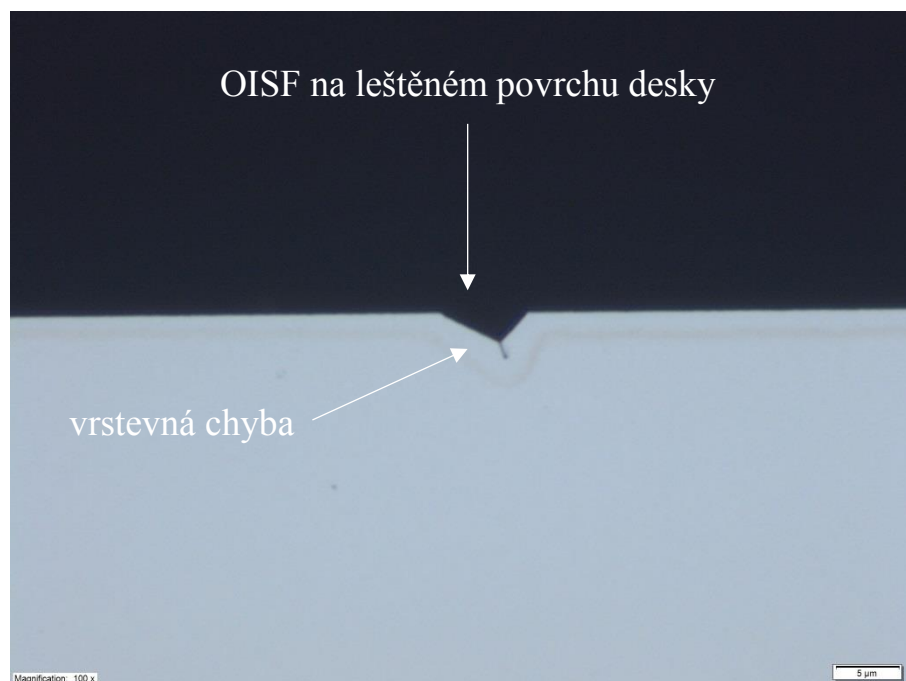
Obrázek 2.15: Snímky leptaného lomu fosforem dopované desky. Střed desky. Vyleptané mikroděfekty – měřítko 100 μm , celková doba leptání 4 min.

Z obrázku 2.15 je patrná bezdefektní zóna pod povrchem leštěné strany desky o nominální tloušťce 43,5 μm . Bezdefektní zóna byla viděna podél celého lomu. Bezdefektní zóna naznačuje, že v oblasti pod povrchem desky nejsou žádné viditelné zárodky pro vznik OISF. Pro potvrzení této hypotézy byl připraven vzorek z borem dopované desky z oblasti nejvyšší koncentrace OISF. Vzorek byl vylomen a vybroušen až do poloviny dvou paralelních OISF viz. obrázek 2.16. Vybroušený vzorek byl leptán 30 s v selektivním leptadle „Wright“ pro analýzu výbrusu viz. obrázek 2.17.



Obrázek 2.16: Snímek leptaného povrchu borem dopované desky. Střed desky. Zbroušený vzorek až do OISF – měřítko 20 μm , celková doba leptání 1 min.

Na obrázku 2.16 lze mimo OISF vidět nečistoty na povrchu vzorku. Leptaný výbrus lze vidět na obrázku 2.17.



Obrázek 2.17: Snímek leptaného výbrusu borem dopované desky. Střed desky. Zbroušený vzorek až do OISF – měřítko 5 μm , celková doba leptání 0,5 min.

Lze konstatovat, že OISF je vidět na selektivně leptaném výbrusu viz. obrázek 2.17. Na základě výsledků precipitačního testu, lze vidět vrstevné chyby i na selektivně leptaném lomu. V borem dopované desce nebyla viditelná bezdefektní denudovaná zóna, což výrazně zvyšuje pravděpodobnost na vznik OISF na povrchu desky po termické oxidaci. Bezdefektní denudovaná zóna ve fosforem dopovaných deskách po termické oxidaci (viz. obrázek 2.15) vysvětluje nepřítomnost OISF na fosforem dopovaných deskách, neboť se v oblasti pod povrchem desky nevyskytují potenciální zárodky pro růst OISF. Velmi nízký, respektive nulový výskyt OISF se shoduje s tvrzením Paloheima [7], který udává, že OISF lze pozorovat pouze na deskách slabě dopovaných fosforem. Desky, které zde byly použité k experimentům jsou silně dopované fosforem s rezistivitou 1,3 - 1,6 mΩ·cm.

Opakované leptání (90 s v leptadle „Wright“ po 1 min v leptadle „Sirtl“) prokázalo, že OISF nelze jednoduše odleptat do stavu, kdy by nebylo OISF viditelné. Na základě snímku 2.17 lze odhadovat, že i při dalším opakovaném leptání, které by trvalo několik desítek sekund v leptadle Wright, by nedošlo k úplnému odleptání OISF, ale jen k zvětšení/prohloubení. Na druhou stranu je vhodné dodat, že také záleží na délce vrstevné chyby vystupující z oblasti pod povrchem na povrch.

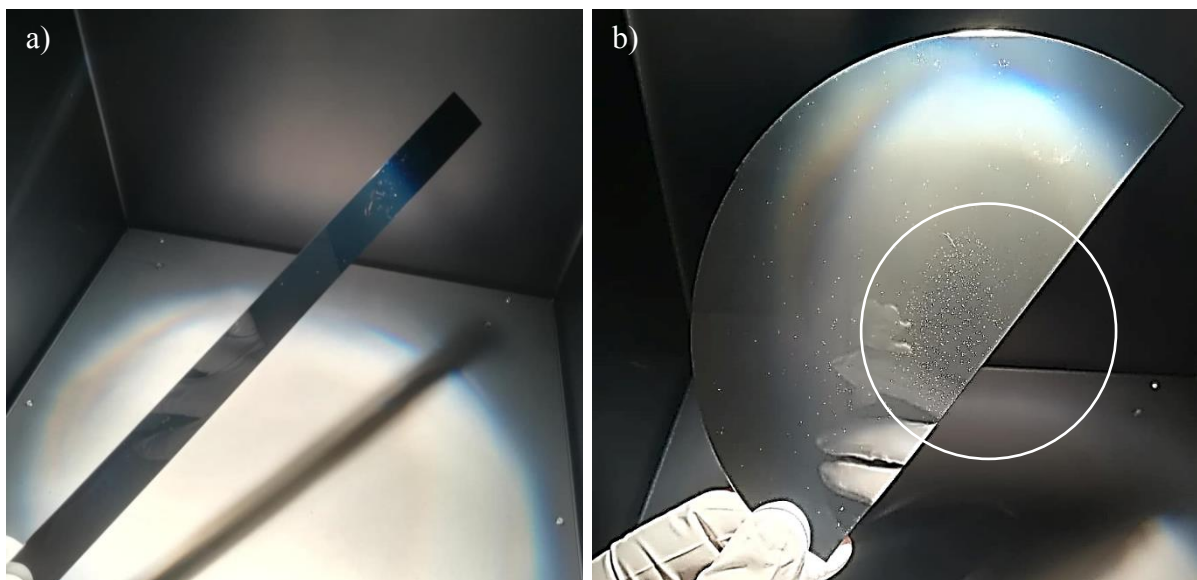


Obrázek 2.18: Snímek leptaného výbrusu borem dopované desky. Střed desky. Zbroušený vzorek až do OISF – měřítko 20 μm, celková doba leptání 0,5 min.

Obrázky 2.16 a 2.17 dohromady dokazují, že se jedná o vrstevnou chybu, respektive o planární krystalografický defekt, protože je viditelný na dvou na sebe kolmých stěnách vzorku. Na obrázku 2.18 lze vidět přehledový pohled na výbrus vzorku s mikrodefekty a vyleptanými vrstevnými chybami na povrchu desky.

2.1.4 Analýza desek po OISF testu s nukleačním žiháním

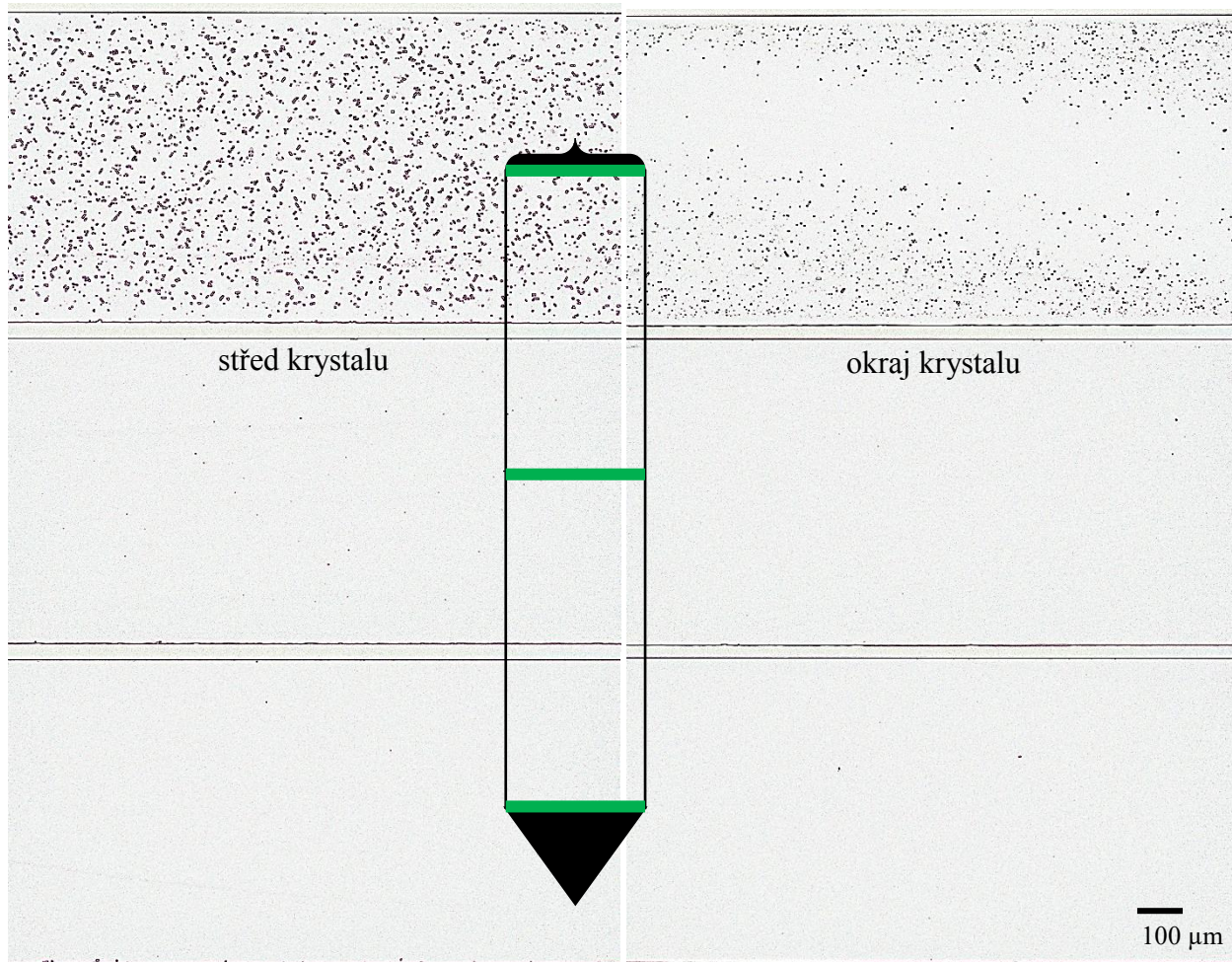
Po OISF testu byl proveden na deskách ze všech 10 odběrů dopovaného monokrystalu *OISF test s nukleačním žiháním*. OISF test s nukleačním žiháním zde znamená, že desky byly podrobeny nukleačnímu žihání při teplotě 750 °C po dobu 8 h. Jedná se tedy o totéž nukleační žihání, které bylo provedeno v precipitačním testu. Po nukleačním žihání následovala termická oxidace desek při teplotě 1150 °C po dobu 3 h, stejně jako v případě OISF testu popsáno výše. Nukleační žihání před OISF testem mělo za cíl podpořit vznik objemových mikrodefektů v daných deskách a tímto zvýšit koncentraci potenciálních zárodků pro růst OISF. Na obrázku 2.19 je charakteristický vzorek desky pod kolimovaným světlem, který byl leptán 4 min v selektivním leptadle „Wright“.



Obrázek 2.19: a) Leptaný povrch fosforem dopované desky po OISF testu s nukleačním žiháním; b) Leptaný povrch borem dopované desky po OISF testu s nálezem OISF.

Na žádné z 10 analyzovaných fosforem dopovaných desek nebyl nález OISF, viz. charakteristický vzorek na obrázku 2.19a) srovnaný s borem dopovanou deskou s vyleptanými

OISF na povrchu. Vzorek z obrázku 2.19a) pochází ze začátku fosforem dopovaného monokrystalu. Zároveň byla provedena analýza mikrodefektů v lomu desek.



Obrázek 2.20: Lomy fosforem dopovaných desek po OISF testu s nukleačním žháním.

Na obrázku 2.20 lze vidět přehled výskytu mikrodefektů sledovaných na lomech desek ze začátku, středu a konce těla monokrystalu. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okraje desek.

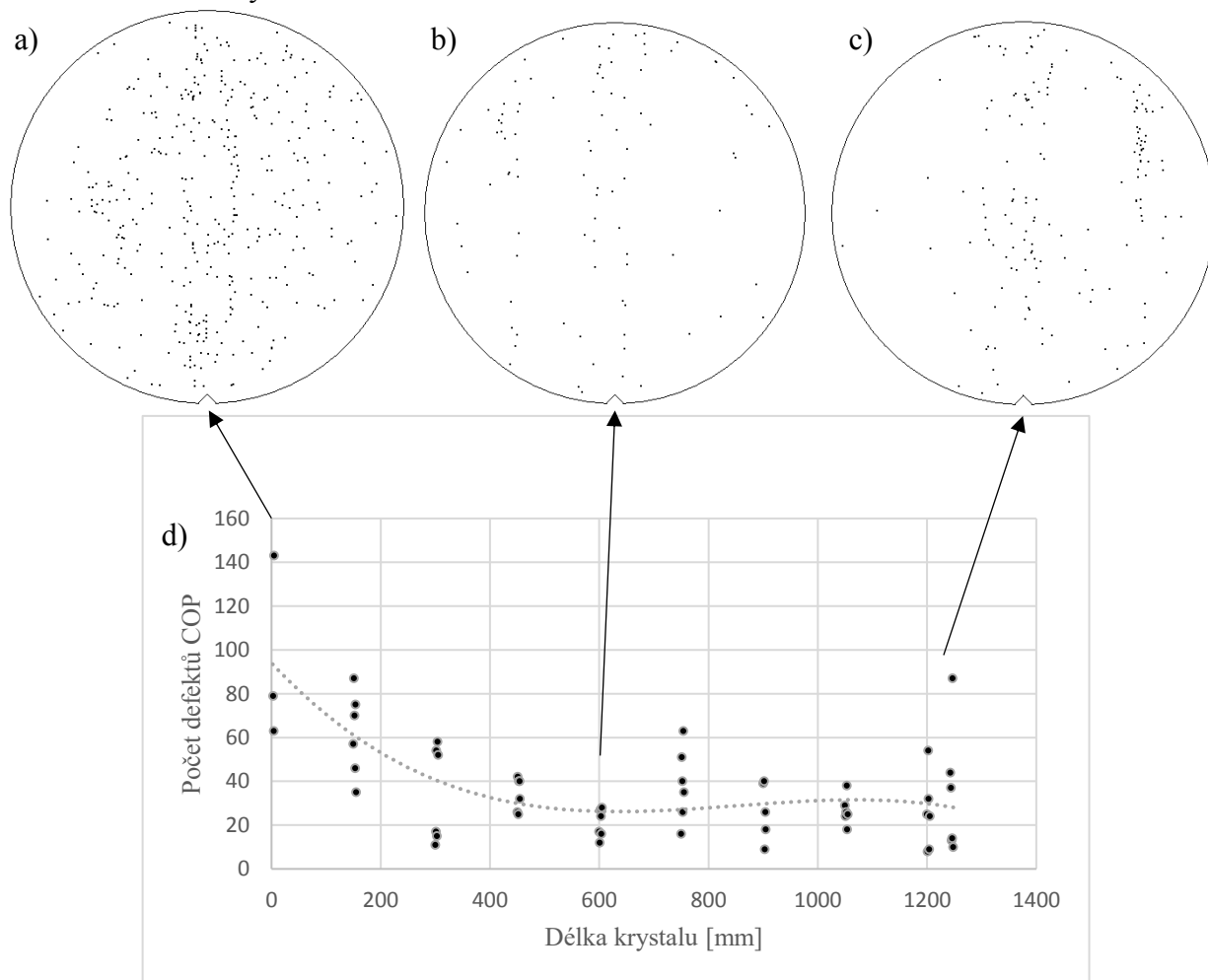
Nejvyšší koncentrace mikrodefektů v objemu desek byla podle obrázku 2.20 na začátku těla krystalu uprostřed. Podle obrázku 2.20 je tedy nejvyšší koncentrace potenciálních zdrojů OISF v oblasti středu desky ze začátku těla monokrystalu. Společně s obrázkem 2.19 je patrné, že OISF nebyly viděny pod kolimovaným světlem. Vzorek byl taktéž analyzován na optickém mikroskopu, kde opět nebyl žádný nález OISF. V oblasti okraje desky ze začátku monokrystalu lze vidět

bezdefektní oblast pod povrchem viz. obrázek 2.20. Na snímcích z axiálního středu a konce těla monokrystalu dopovaného fosforem lze vidět, že koncentrace mikrodefektů klesá k nule.

Výsledky OISF testu s nukleačním žiháním potvrzují výsledky OISF testu bez nukleačního žihání.

2.1.5 Analýza povrchu metodou rozptylu laserového paprsku

Na OISF testy navazuje měření počtu defektů COP. Na obrázku 2.21d) lze vidět graf axiální distribuce defektů COP na fosforem dopovaných deskách. Na obrázku 2.21a,b,c) lze vidět radiální rozložení vždy všech desek z odběrů ze začátku, středu a konce těla fosforem dopovaného monokrystalu. Tedy například na obrázku 2.21a) jsou vidět najednou defekty COP z 3 desek ze začátku těla monokrystalu.



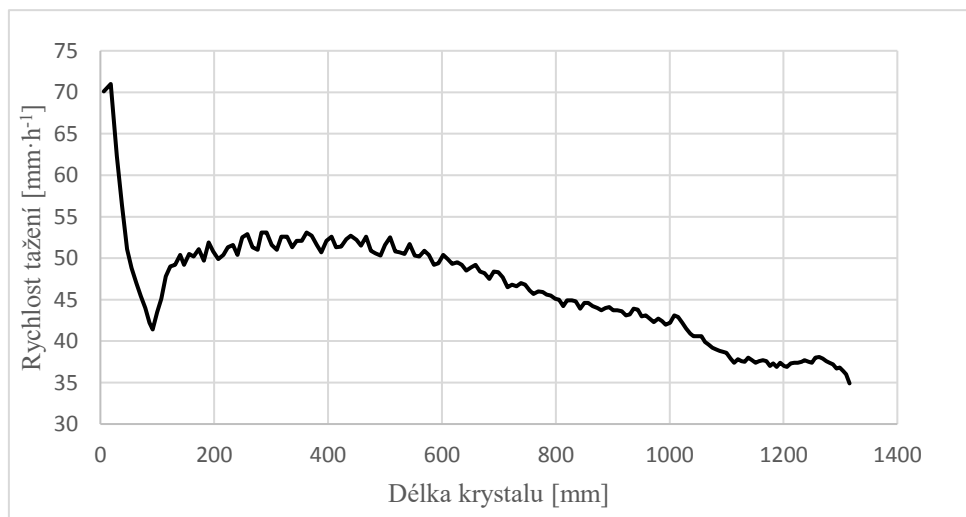
Obrázek 2.21: Distribuce defektu COP na povrchu fosforem dopovaných desek ze a) začátku; b) středu; c) konce těla krystalu. d) Axiální profil počtu defektů COP. Proložení bodů zde slouží pouze pro vedení oka.

V případě distribuce defektů COP byla očekávána distribuce s kruhovou symetrií, z důvodu charakteru CZ tažení monokrystalu. Krystal je při tažení rotován. Odtud plyne předpoklad kruhové symetrie.

Z distribuce defektů COP z obrázků 2.21a,b,c) žádná kruhová symetrie patrná není. Nálezy po laserové analýze označené jako COP by mohly v případě zde uvedených fosforem dopovaných desek značit falešné defekty, které byly způsobeny například při procesu chemického mytí a mechanického čištění.

Z axiálního profilu počtu COP na obrázku 2.21d) na povrchu fosforem dopovaných desek lze vidět, že počet nálezů označených jako defekt COP je v rozsahu 8 až 143 defektů COP připadajících na povrch jedné desky. Z obrázku 2.21d) lze říci, že mezi počtem defektů COP na deskách ze začátku a desek z oblasti délky těla krystalu 300 mm až konce těla monokrystalu došlo k poklesu počtu nálezů defektů COP.

2.1.6 Vliv rychlosti tažení, obsahu kyslíku a rezistivity



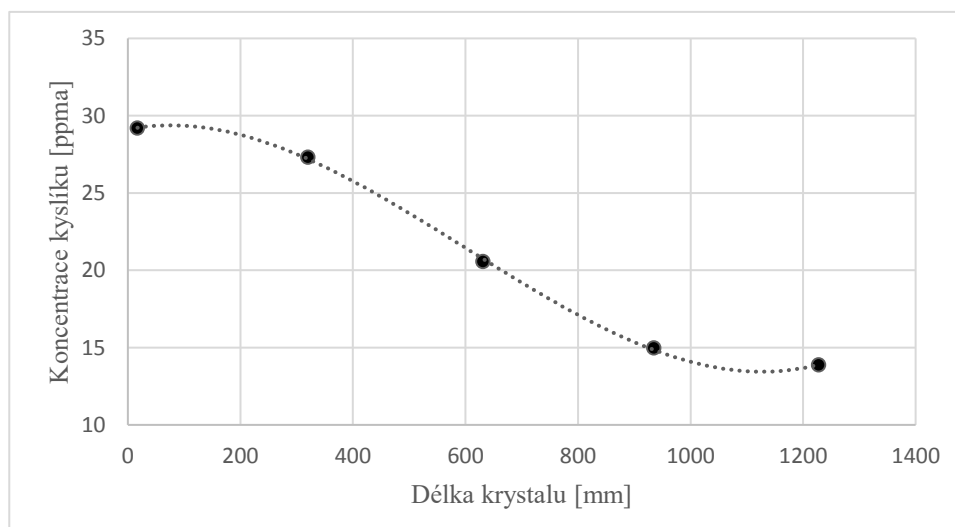
Obrázek 2.22: Profil rychlosti tažení fosforem dopovaného monokrystalu

Na obrázku 2.22 lze vidět profil *rychlosti tažení* fosforem dopovaného monokrystalu křemíku. Lze vidět, že z počátku růstu nastává prudký pokles v rychlosti růstu až do délky přibližně 100 mm těla krystalu, poté dochází k nárůstu z $41,4 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ na přibližně $53 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$. Následuje mírný pokles až na $35 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$. Profil rychlosti růstu je dán technologií výroby monokrystalů křemíku.

Voronkov [X48] udává, že distribuce vakantní a intersticiální části v monokrystalech křemíku je závislá na poměru rychlosti růstu a teplotního gradientu v/G . Jak je uvedeno v podkapitole 1.3.1, jeli poměr $v/G > v/G_{crit}$, pak je daná oblast monokrystalu vakantní. Pokud bychom zavedli dvě zjednodušení, kdy rychlost růstu bychom nahradili rychlostí tažení a teplotní gradient bychom aproximovali konstantou, pak by bylo možné řídit poměr vakantní/intersticiální oblast monokrystalu pouze rychlostí tažení.

Nejvyšší rychlost tažení je podle obrázku 2.22 na začátku těla monokrystalu, pokud bychom použili zmíněná zjednodušení, mohli bychom vytvořit hypotézu, že na začátku monokrystalu je nejvyšší pravděpodobnost na nejvyšší koncentraci vakancí a tudíž vzniku defektů void. Tato hypotéza by vysvětlovala vyšší počet defektů COP na začátku těla monokrystalu. Je však nutné dodat, že pro analyzovaný monokrystal je kritický poměr v/G_{crit} neznámý.

Dalším důležitým parametrem je *koncentrace kyslíku* v monokrystalu



Obrázek 2.23: Axiální profil rychlosti růstu fosforem dopovaného monokrystalu křemíku. Křivka na obrázku slouží pouze pro vedení oka.

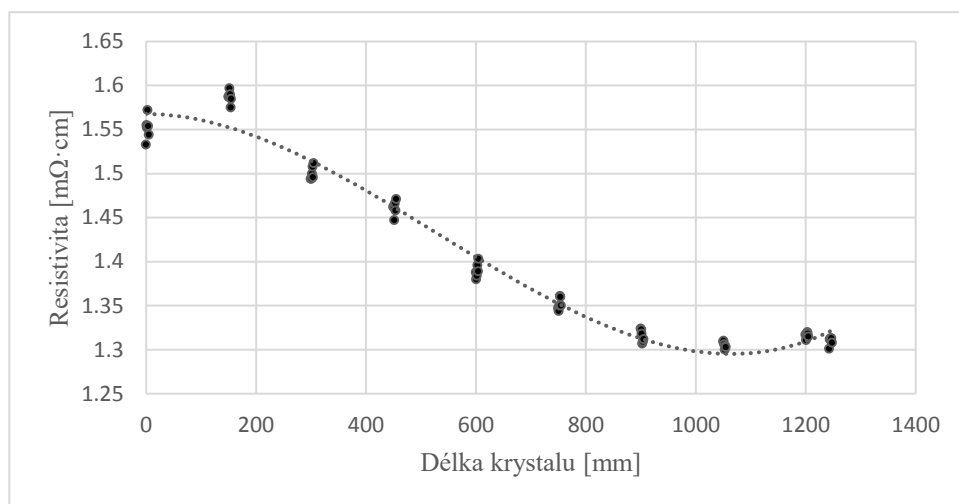
Obrázek 2.23 graficky znázorňuje axiální profil koncentrace atomů kyslíku v 5 bodech krystalu reprezentující jeho celou délku. Z profilu kyslíku lze sledovat klesající charakter z hodnoty 29 ppma až na hodnotu 14 ppma. Tento charakter profilu kyslíku je dán změnou plochy křemenného kelímku, kterou smáčí tavenina křemíku. Růstem monokrystalu dochází k ubývání objemu

taveniny v kelímku, čímž dochází ke smáčení menší plochy stěny kelímku a současně k uvolňování menšího množství SiO natavováním stěny kelímku taveninou.

Jedním z pravděpodobných objemových mikrodefektů, které byly sledovány na leptaných lomech fosforem dopovaných vzorků z precipitačního testu, referenčních deskách a deskách po OISF testech jsou precipitáty kyslíku. Toto tvrzení podporuje soulad trendů profilu koncentrace kyslíku z obrázku 2.23 s profilem distribuce objemových mikrodefektů z obrázku 2.9.

Ze srovnání obrázků 2.9 a 2.23 lze také říci, že objemové mikrodefekty přestaly být pod optickým mikroskopem zřejmé při koncentraci kyslíku 15 ppma.

Dalším parametrem monokrystalu dopovaného fosforem je *rezistivita*.



Obrázek 2.24: Axiální profil resistivity fosforem dopovaného monokrystalu křemíku. Křivka na obrázku slouží pouze pro vedení oka.

Obrázek 2.24 graficky zobrazuje axiální profil resistivity křemíkových desek dopovaných fosforem. Z obrázku 2.24 lze vyčíst, že resistivita od začátku monokrystalu směrem ke konci klesá. Maximální naměřená hodnota je $1,6 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ a minimální je přibližně $1,3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. Klesající resistivita zároveň znamená rostoucí koncentraci dopantu.

Z porovnání profilů resistivity z obrázku 2.24 a distribuce mikrodefektů z obrázku 2.9 lze vznést hypotézu, že zvýšená koncentrace dopantu na konci krystalu (při rezistivitě $< 1,35 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$) potlačuje vznik mikrodefektů v oblasti těla fosforem dopovaného monokrystalu od délky 900 mm až do jeho konce.

2.1.7 *Dílčí shrnutí výsledků*

Již na referenčních deskách bez vysokoteplotních operací byly pozorovány leptové důlky po objemových mikrodefektech.

Po precipitačním testu se ukázalo, že nejvyšší koncentrace mikrodefektů je v oblasti začátku těla monokrystalu a snižuje se radiálně i axiálně směrem ke konci krystalu.

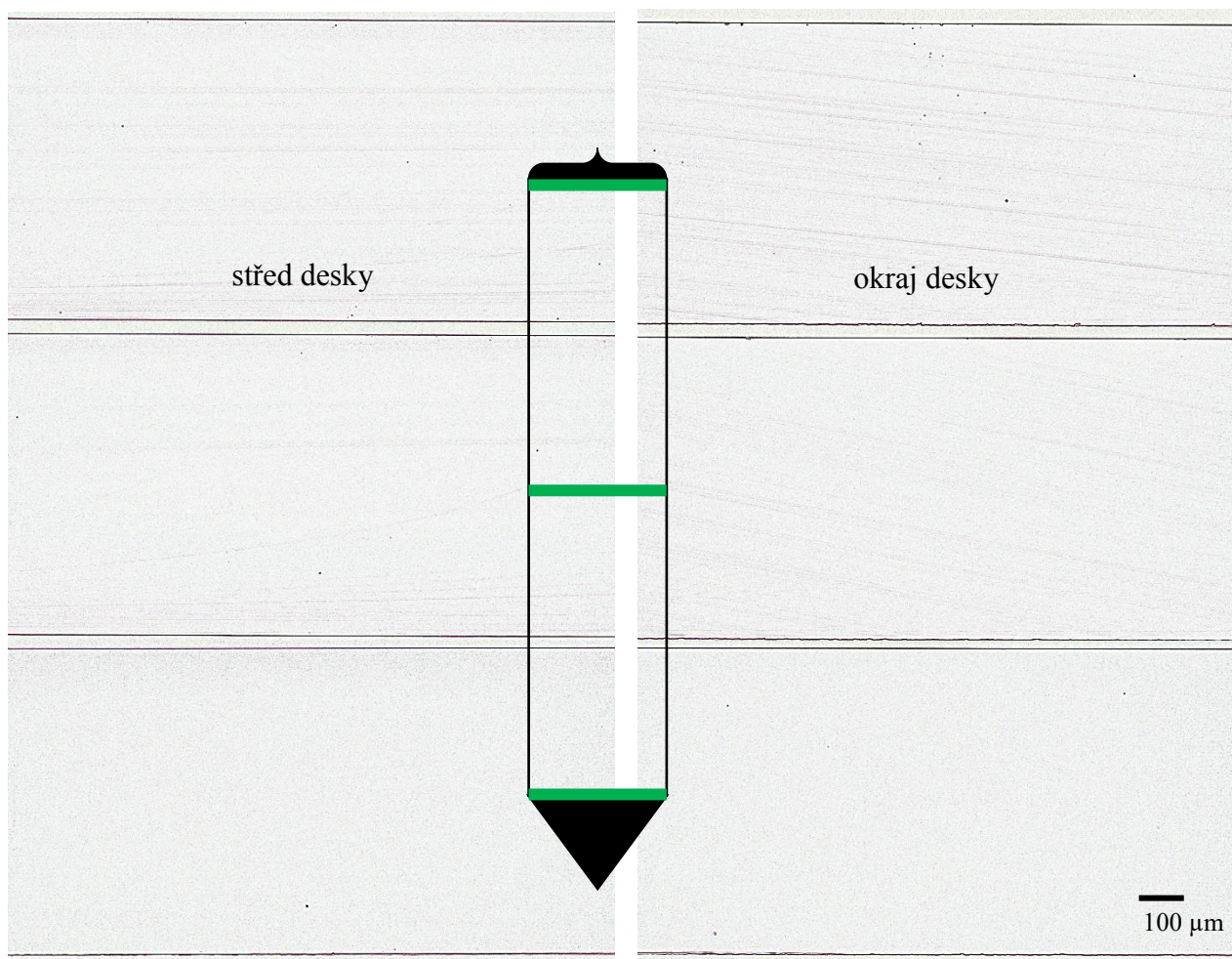
Po OISF testu ani po OISF testu s nukleárním žíháním nebyly OISF pozorovány z důvodu nedostatku potenciálních zárodků pod leštěným povrchem desky. Došlo ke vzniku bezdefektní zóny.

Axiální profil počtu defektů COP ukázal nejvyšší počet defektů na začátku těla monokrystalu. Radiální profil poukázal na možné zkreslení počtu defektů COP. Nálezy analýzy laserovým rozptylem označené jako defekty COP mohou pocházet z procesu chemického mytí a mechanického čištění.

2.2 Analýza desek z arsenem dopovaného monokrystalu

2.2.1 Analýza referenčních desek

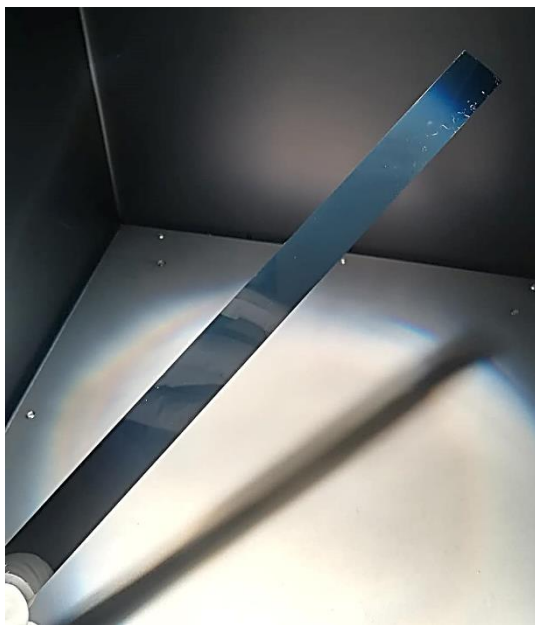
Nejdříve byly analyzovány *referenční desky*, které nebyly podrobeny žádné vysokoteplotní operaci. Referenční desky byly leptány v selektivním leptadle „Wright“ po dobu 3 min.



Obrázek 2.25: Lomy arsenem dopovaných desek sloužící jako reference.

Na obrázku 2.25 lze vidět přehled výskytu mikrodefektů (černé tečky) sledovaných na lomech desek ze začátku, středu a konce těla monokrystalu. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okraje desek. Z 10 analyzovaných desek byla nejvyšší koncentrace mikrodefektů v desce na začátku monokrystalu. Koncentrace mikrodefektů připadající na 1 mm^2 byla ve zbývajících analyzovaných deskách blíží se nule.

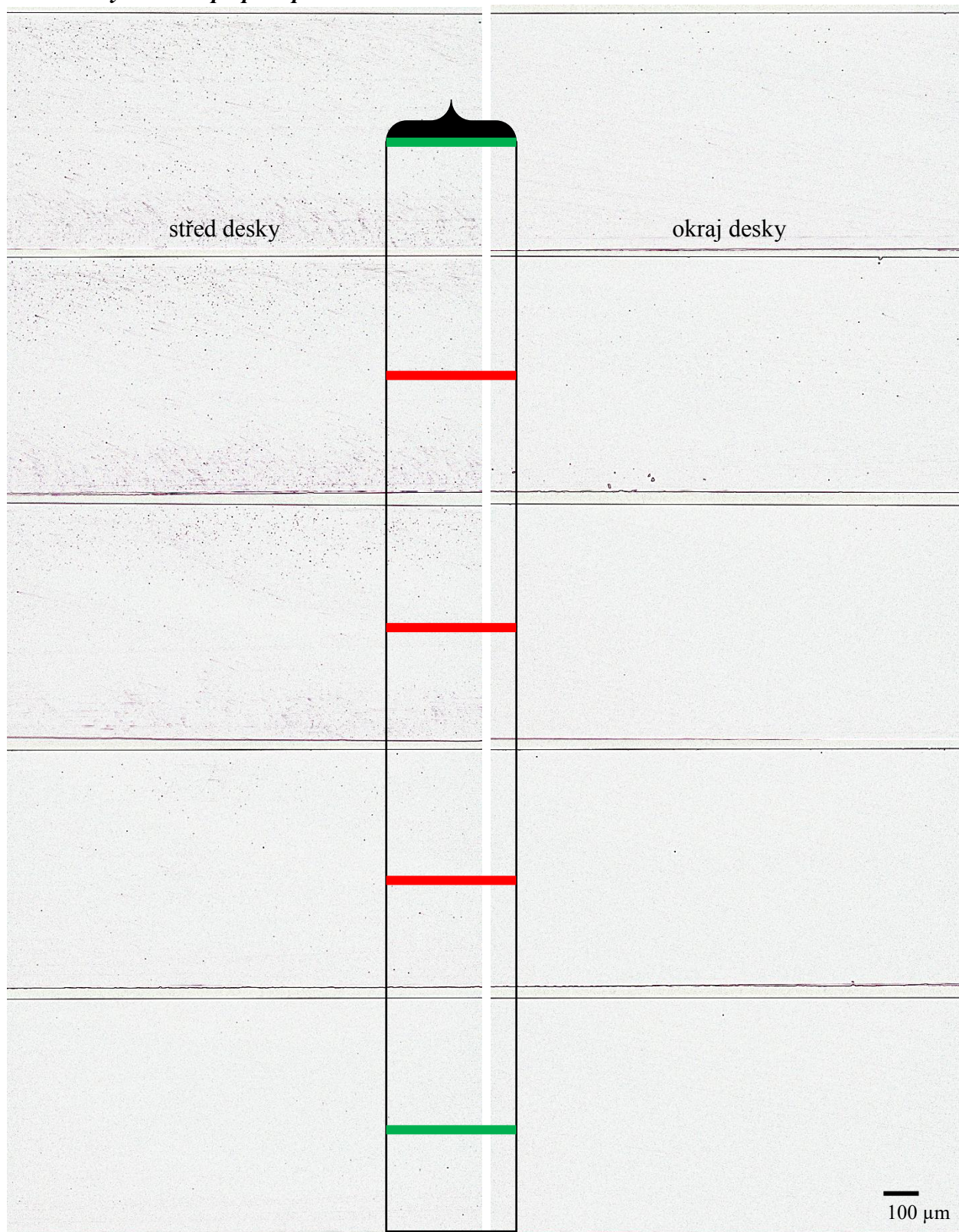
Zároveň byl sledován povrch vylomených pásků. Na obrázku 2.26 lze vidět charakteristický snímek referenčního vzorku pod kolimovaným světlem. Na povrchu vzorku nebyly viděny pod kolimovaným světlem ani pod optickým mikroskopem žádné mikrodefekty. Na povrchu vzorku lze vidět známky nedokonalého oplachu.



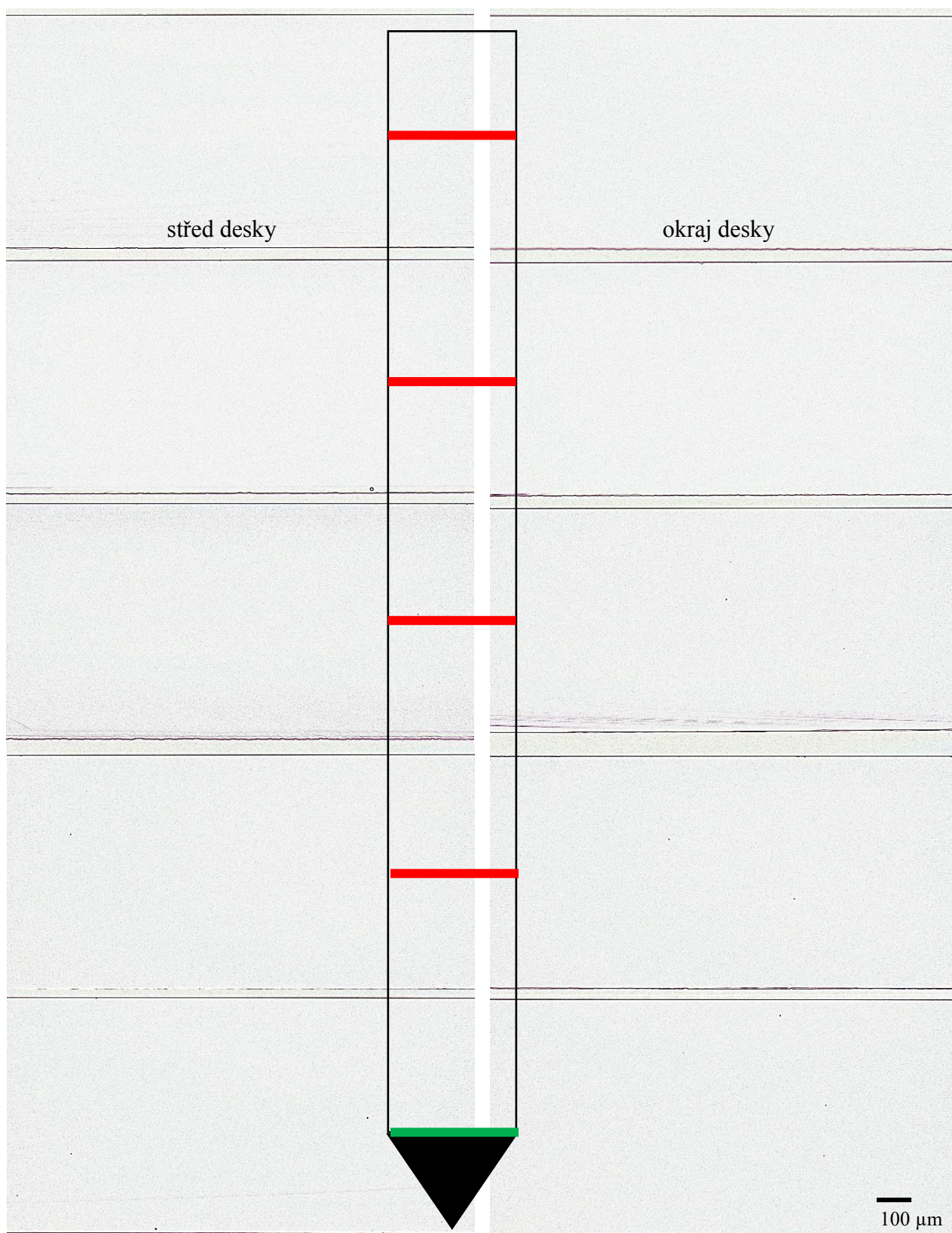
Obrázek 2.26: Leptaný povrch arsenem dopované desky sloužící jako reference.

Pro získání distribuce objemových mikrodefektů v monokrystalech křemíku byl zvolen jako hlavní charakterizační test *test precipitační*. Mikrodefekty byly sledovány na lomech desek ze všech odběrů z monokrystalu.

2.2.2 Analýza desek po precipitačním testu

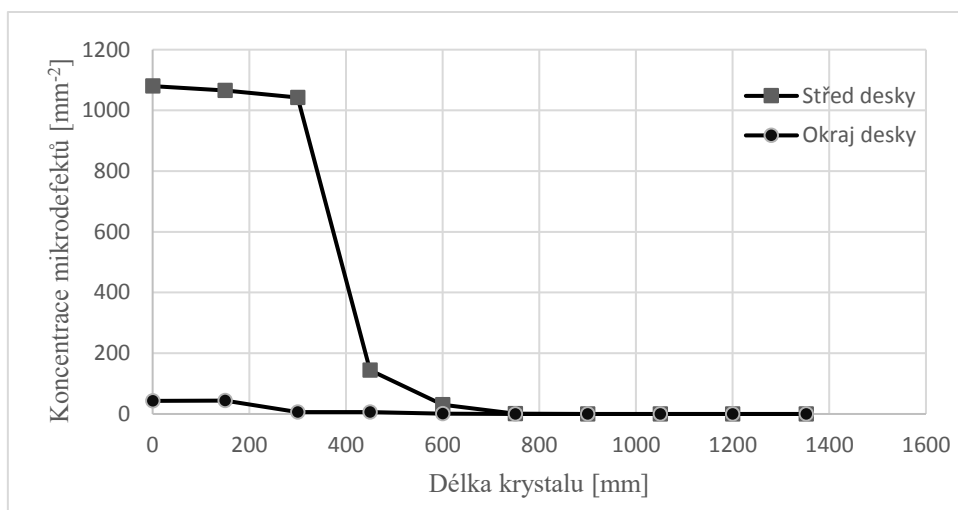


Obrázek 2.27: Lomy arsenem dopovaných desek po precipitačním testu z 1. poloviny krystalu.



Obrázek 2.28: Lomy arsenem dopovaných desek po precipitačním testu z 2. poloviny krystalu.

Na obrázcích 2.27 a 2.28 lze vidět snímky lomů arsenem dopovaných desek z optického mikroskopu. Lomy byly leptány po dobu 90 s v selektivním leptadle „Wright“. Snímky, které se nachází nalevo pochází z oblasti středu desek a snímky napravo pochází z oblasti 15-30 mm od okraje desek. Snímky z obrázků 2.27 a 2.28 ukazují charakteristickou koncentraci mikrodefektů z dané oblasti. Ze snímků je patrné, že se koncentrace mikrodefektů snižuje axiálně i radiálně. Koncentrace mikrodefektů v závislosti na místě odběru je graficky znázorněna na obrázku 2.29.



Obrázek 2.29: Axiální profil počtu mikrodefektů v arsenem dopovaném monokrystalu.

Z obrázku 2.29 je patrné, že od odběru v délce 750 mm do konce krystalu byla koncentrace mikrodefektů blízka nule.

Distribuce koncentrace mikrodefektů v deskách po precipitačním testu potvrdila distribuci mikrodefektů v objemu referenčních desek.

Podmínky precipitačního testu pro desky z arsenem dopovaného monokrystalu byly shodné s podmínkami precipitačního testu uvedenými v podkapitole 2.1.

2.2.2.1 Analýza mikrodefektů

V arsenem dopovaném monokrystalu byly nalezeny mikrodefekty, které jsou zachyceny na obrázku 2.30.



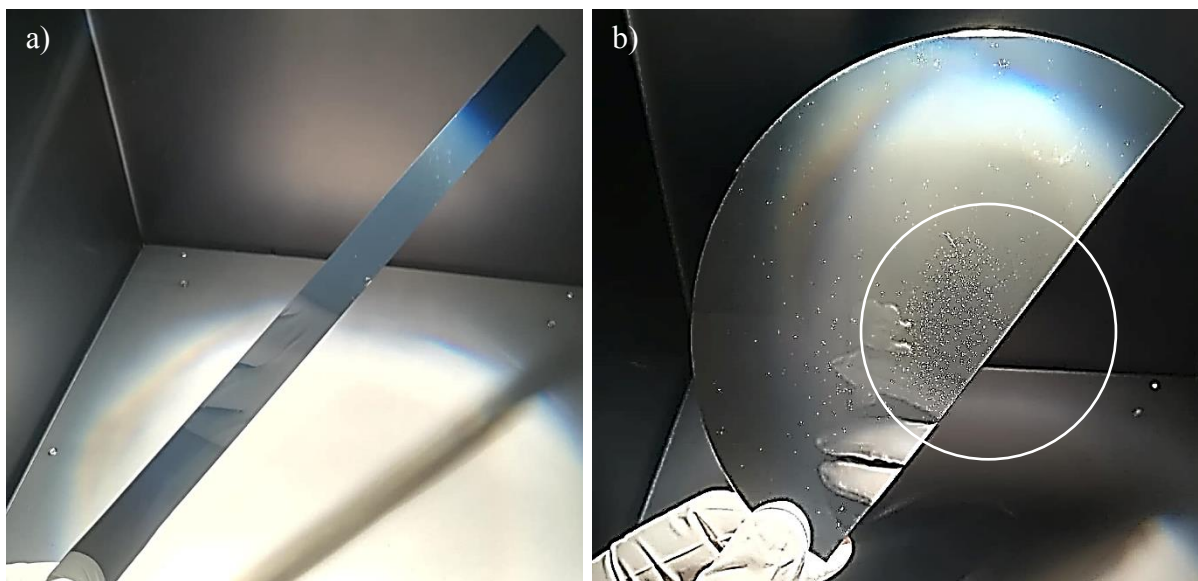
Obrázek 2.30: Snímek leptaného lomu arsenem dopované desky. Střed desky. Leštěná strana desky je nahoře. Detail mikrodefektů ze středu první desky těla krystalu - měřítko 20 μm .

Obrázek 2.30 zobrazuje charakteristické rozložení mikrodefektů uprostřed arsenem dopované desky, která pochází ze začátku těla krystalu. Po analýze všech arsenem dopovaných desek podrobených precipitačnímu testu, nebyla sledována žádná vrstevná chyba. Mikrodefekty mohou být vyleptané kyslíkové precipitáty nebo dislokace. Vzorek z obrázku 2.30 byl leptán 90 s.

2.2.3 Analýza desek po OISF testu

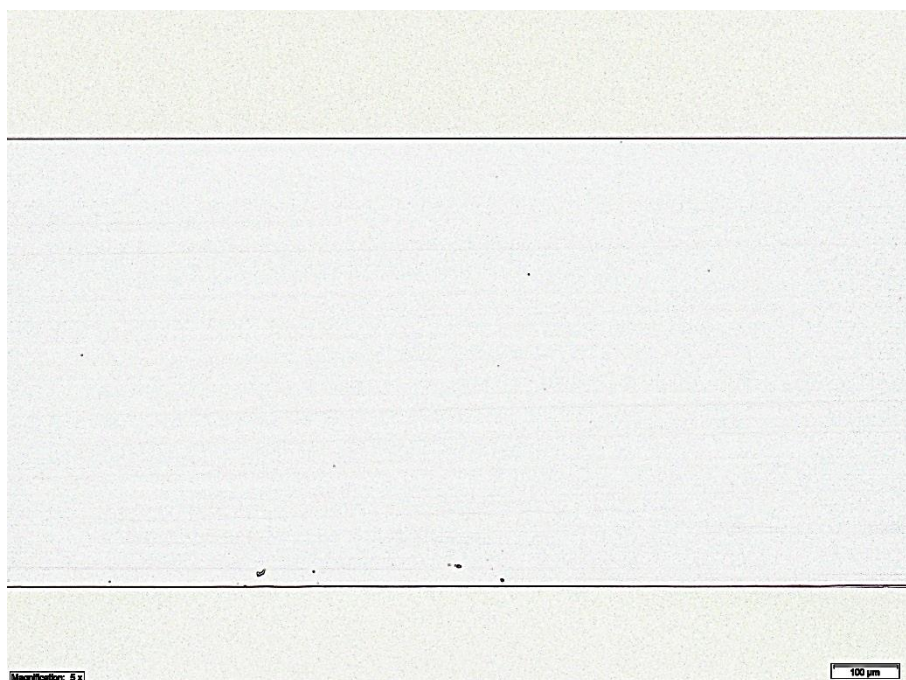
Na deskách ze všech 10 odběrů arsenem dopovaného monokrystalu byl proveden *OISF test*. Vzorky byly leptány po dobu 1 min v selektivním leptadle „Wright“. Podmínky OISF testu pro desky z arsenem dopovaného monokrystalu byly shodné s podmínkami OISF testu uvedenými v podkapitole 2.1.

Na obrázku 2.31a) lze vidět povrch arsenem dopované desky odebrané z délky 15 cm těla monokrystalu, kde nebyly nalezeny OISF. Povrch vzorku z obrázku 2.31a) je charakteristický pro všechny arsenem dopované desky, které byly podrobeny OISF testu. Na obrázku 2.31b) lze vidět povrch referenční borem dopované desky s nálezem OISF ve vyznačené kružnici. Oba vzorky byly sledovány pod kolimovaným světlem.



Obrázek 2.31: a) Leptaný povrch arsenem dopované desky po OISF testu;
b) Leptaný povrch borem dopované desky po OISF testu s nálezem OISF.

Po analýze leptaného povrchu byla provedena analýza leptaného lomu. Leptaný lom vzorku z obrázku 2.31a) je na snímku 2.32.



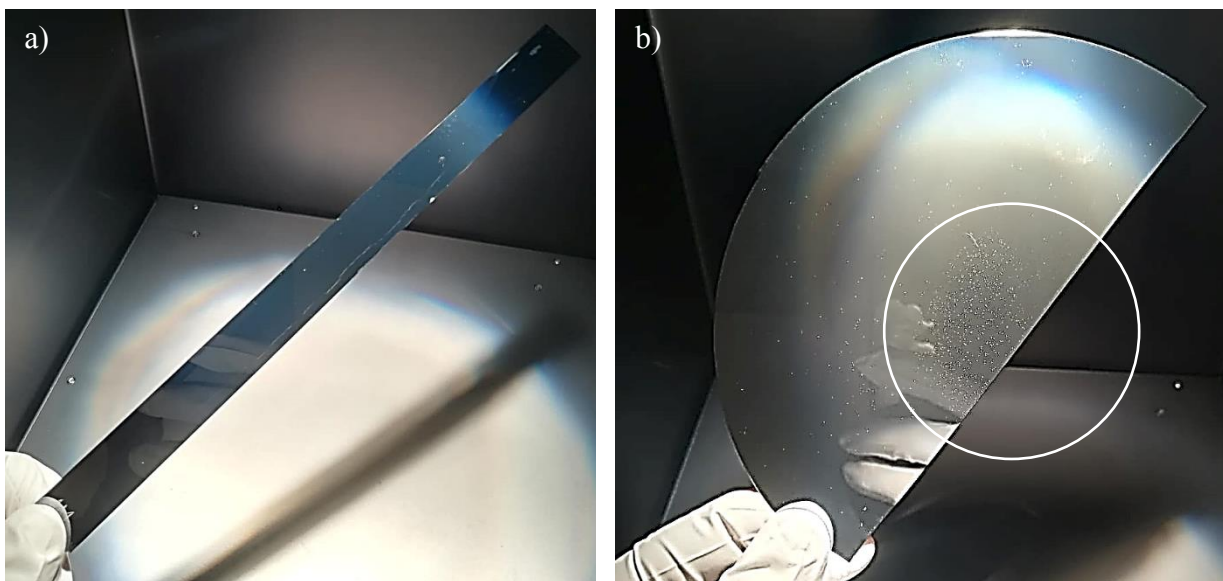
Obrázek 2.32: Snímky leptaného lomu arsenem dopované desky. Střed desky.
Vyleptané mikrodefekty – měřítko 100 μm , celková doba leptání 4 min.

Z obrázku 2.32 je patrný zanedbatelný výskyt mikrodefektů. Snímek z obrázku 2.32 je reprezentativní pro oblast začátku monokrystalu dopovaného arsenem, kde byla podle precipitačního testu nejvyšší koncentrace mikrodefektů. Z obrázku 2.32 je patrné, že v desce nejsou žádné zárodky pro vznik OISF a nejsou viděny žádné vrstevné chyby v blízkosti povrchu leštěné strany desky ani vystupující z objemu na povrch desky. Nulový výskyt vrstevných chyb potvrzuje nulový výskyt vrstevných chyb v analýze objemových mikrodefektů po precipitačním testu.

2.2.4 Analýza desek po OISF testu s nukleačním krokem

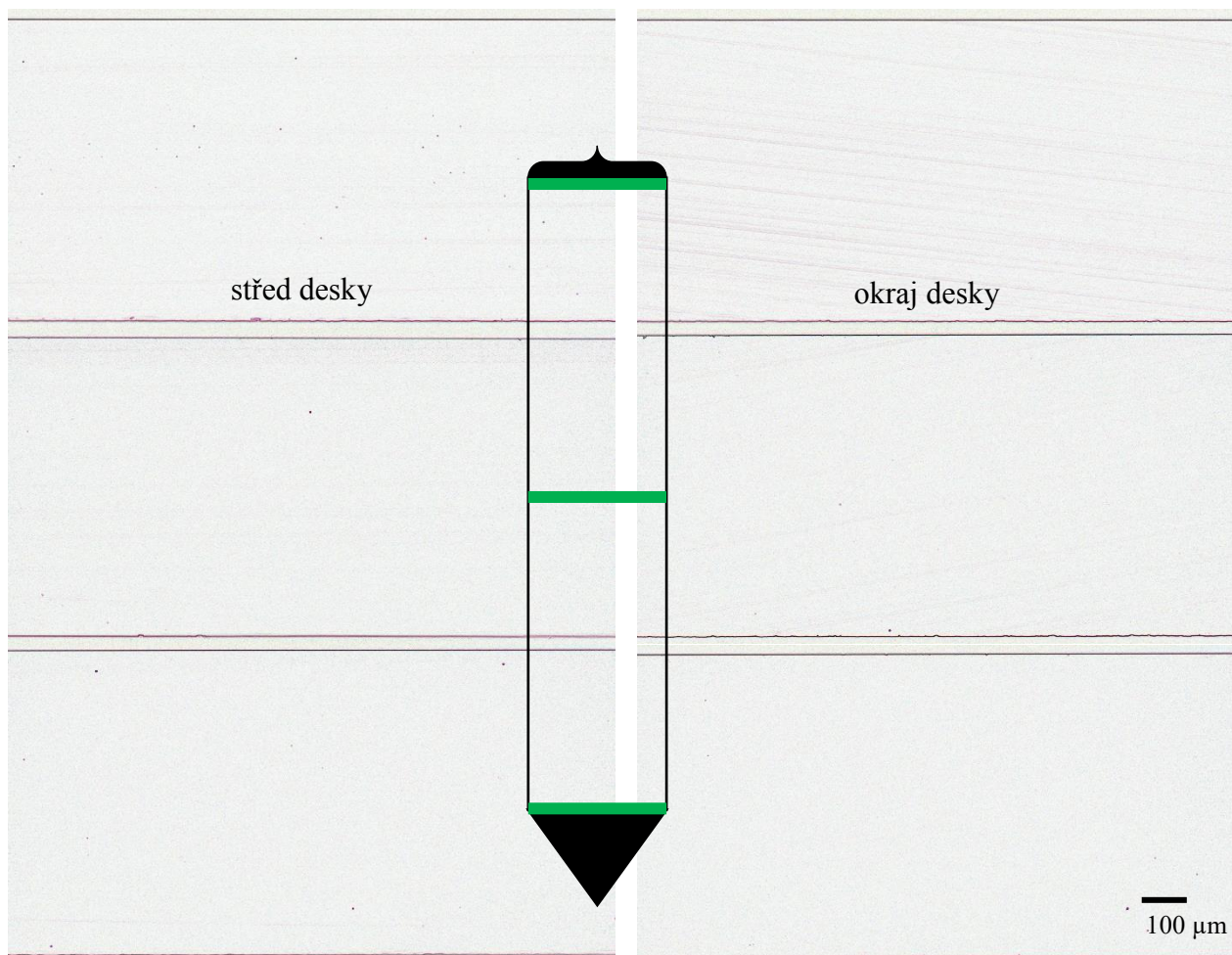
Po OISF testu byl proveden na deskách ze všech 10 odběrů arsenem dopovaného monokrystalu *OISF test s nukleačním žíháním*. Podmínky OISF testu s nukleačním žíháním pro desky z arsenem dopovaného monokrystalu byly shodné s podmínkami testu uvedenými v podkapitole 2.1.

Na obrázku 2.33 je charakteristický vzorek desky pod kolimovaným světlem, který byl leptán 4 min v selektivním leptadle „Wright“.



Obrázek 2.33: a) Leptaný povrch arsenem dopované desky po OISF testu s nukleačním žíháním; b) Leptaný povrch borem dopované desky po OISF testu s nálezem OISF.

Na žádné z 10 analyzovaných arsenem dopovaných desek nebyl nález OISF, viz. charakteristický vzorek na obrázku 2.33a) srovnaný s borem dopovanou deskou s vyleptanými OISF na povrchu. Vzorek z obrázku 2.33a) pochází ze začátku arsenem dopovaného monokrystalu. Zároveň byla provedena analýza mikrodefektů v lomu desek.



Obrázek 2.34: Lomy arsenem dopovaných desek po OISF testu s nukleačním žíháním.

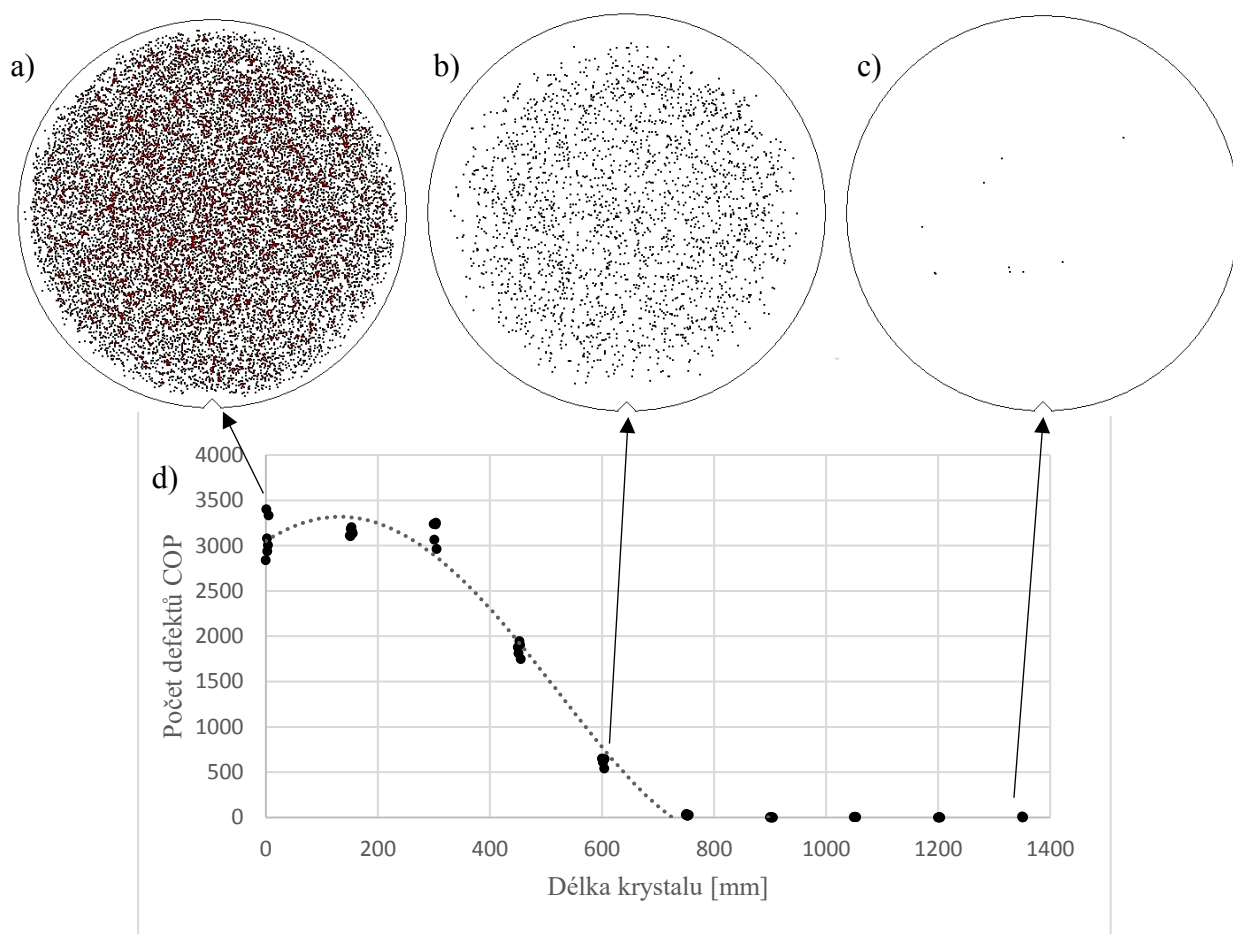
Na obrázku 2.34 lze vidět přehled výskytu mikrodefektů sledovaných na lomech desek ze začátku, středu a konce těla monokrystalu. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okraje desek.

Nejvyšší koncentrace mikrodefektů v objemu desek byla podle obrázku 2.34 na začátku těla krystalu uprostřed. Podle obrázku 2.34 je tedy nejvyšší koncentrace potenciálních zdrojů OISF v oblasti středu desky ze začátku těla monokrystalu. Společně s obrázkem 2.33a) je patrné, že OISF se v deskách dopovaných arsenem po OISF testu nevyskytovaly. Vzorek byl taktéž analyzován na optickém mikroskopu, kde opět nebyl žádný nález OISF. Na snímcích ze středu a konce těla monokrystalu dopovaného arsenem z obrázku 2.34 lze vidět, že koncentrace mikrodefektů je blízká nule. Nálezy na snímcích z konce monokrystalu nejsou mikrodefekty, ale pozůstatky po nedokonalém oplachu.

Výsledky OISF testu s nukleačním žiháním potvrzují výsledky OISF testu bez nukleačního žihání.

2.2.5 Analýza povrchu desek metodou rozptylu laserového paprsku

Na OISF testy navazuje měření počtu defektů COP. Na obrázku 2.35d) lze vidět graf axiální distribuce defektů COP na arsenem dopovaných deskách. Na obrázku 2.35a,b,c) lze vidět radiální distribuci vždy všech desek z odběrů ze začátku, středu a konce těla arsenem dopovaného monokrystalu.

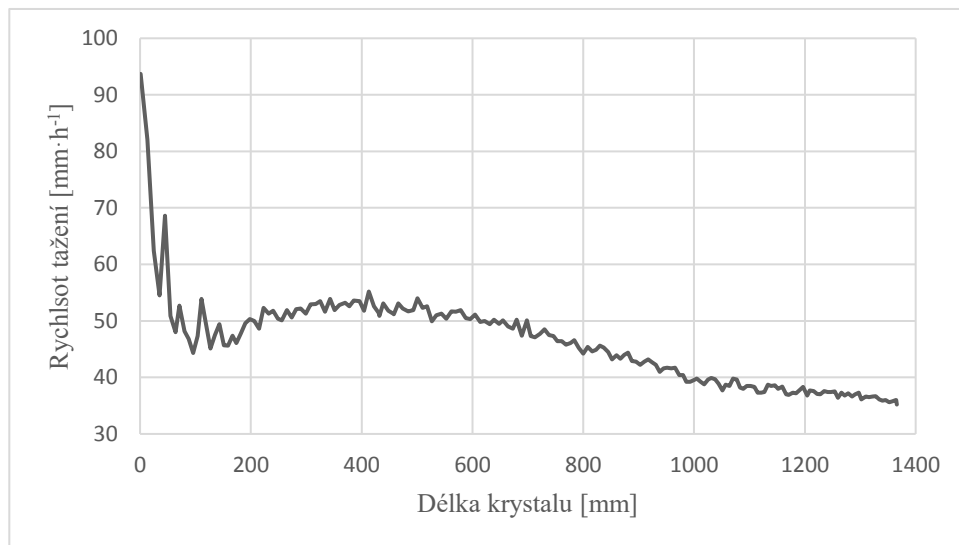


Obrázek 2.35: Distribuce defektu COP na povrchu arsenem dopovaných desek ze a) začátku; b) středu; c) konce těla krystalu. d) Axiální profil počtu defektů COP. Proložení bodů zde slouží pouze pro vedení oka.

V případě distribuce defektů COP byla očekávána distribuce s kruhovou symetrií. Z distribuce defektů COP z obrázků 2.35a,b) je kruhová symetrie patrná.

Z axiálního profilu počtu COP na obrázku 2.35d) na povrchu arsenem dopovaných desek lze vidět, že počet defektů COP je nejvyšší na deskách od začátku do délky těla monokrystalu 300 mm a následně počet defektů COP klesá. Od délky 750 mm je počet defektů COP připadající na povrch jedné desky nula nebo blízký nule. Trend axiální distribuce defektů COP v silně arsenem dopovaném monokrystalu se shoduje s výsledky Borionetti a kol. [60].

2.2.6 Vliv rychlosti tažení, obsahu kyslíku a rezistivity

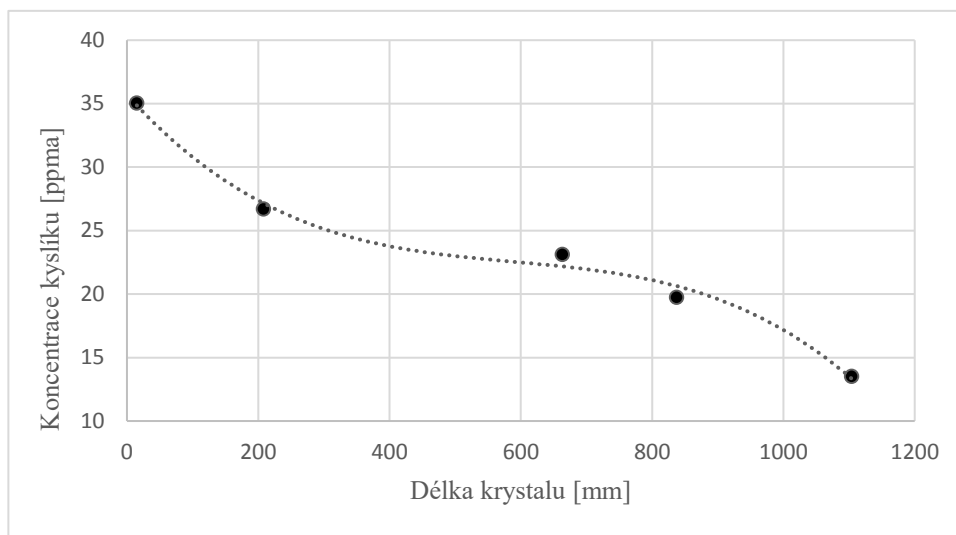


Obrázek 2.36: Axiální profil rychlosti tažení arsenem dopovaného monokrystalu

Na obrázku 2.36 lze vidět profil *rychlosti tažení* arsenem dopovaného monokrystalu křemíku. Lze vidět, že z počátku růstu nastává prudký pokles v rychlosti růstu až do délky přibližně 100 mm těla krystalu, poté dochází k nárůstu z $44,3 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ na přibližně $52,6 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$. Následuje velmi mírný pokles až na $35,2 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$. Profil rychlosti růstu je dán technologií výroby křemíkových monokrystalů.

Aplikace Voronkovovy teorie se zjednodušeními, které byly zavedeny v kapitole 2.1, zde pravděpodobně použít nelze, protože profil rychlosti tažení nekopíruje distribuci defektů COP. Možnost aplikace Voronkovovy teorie na analyzovaný krystal by připadalo v úvahu při znalosti teplotního gradientu pro tento krystal.

Dalším důležitým parametrem je *koncentrace kyslíku* v monokrystalu



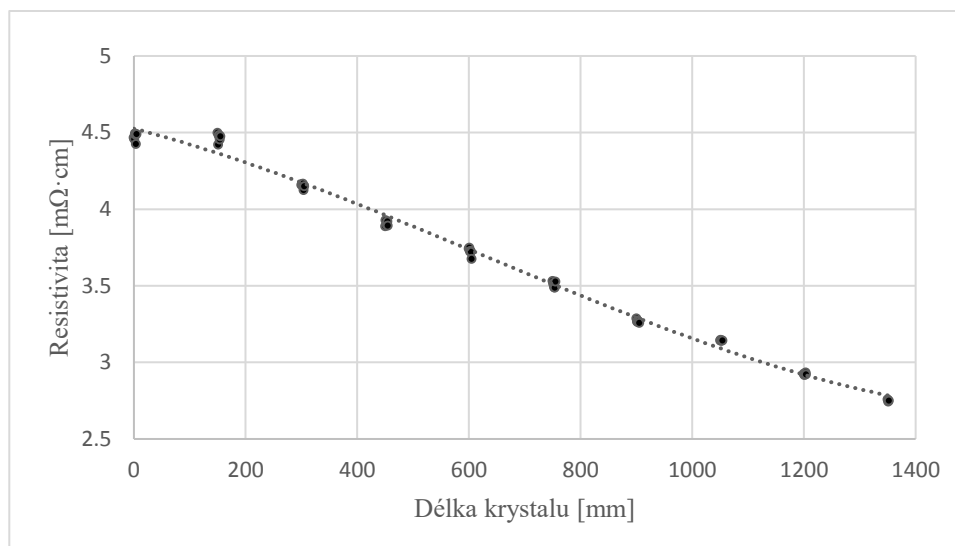
Obrázek 2.37: Typický axiální profil koncentrace kyslíku arsenem dopovaného monokrystalu křemíku.

Obrázek 2.37 graficky znázorňuje axiální profil koncentrace atomů kyslíku v 5 bodech krystalu reprezentující jeho celou délku. Z profilu kyslíku lze sledovat klesající charakter z hodnoty 35 ppma až na hodnotu 13,5 ppma. Trend profilu kyslíku je obdobný monokrystalu dopovanému fosforem, který je vysvětlen v podkapitole 2.1.6.

Jedním z pravděpodobných objemových mikrodefektů, které byly sledovány na leptaných lomech arsenem dopovaných vzorků z precipitačního testu, referenčních deskách a deskách po OISF testech jsou kyslíkové precipitáty. Toto tvrzení podporuje soulad trendů profilu koncentrace kyslíku z obrázku 2.37 s profilem distribuce objemových mikrodefektů z obrázku 2.29.

Ze srovnání obrázků 2.29 a 2.37 lze také říci, že objemové mikrodefekty přestaly být pod optickým mikroskopem zřejmé při koncentraci kyslíku 22 ppma.

Dalším parametrem monokrystalu dopovaného fosforem je *rezistivita*.



Obrázek 2.38: Axiální profil resistivity arsenem dopovaného monokrystalu křemíku.
Proložení bodů zde slouží pouze pro vedení oka.

Obrázek 2.38 graficky zobrazuje profil resistivity křemíkových desek dopovaných arsenem. Z obrázku 2.38 lze vyčíst, že resistivita od začátku monokrystalu směrem ke konci klesá téměř lineárně. Maximální naměřená hodnota je $4,5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ a minimální je přibližně $2,7 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$.

Pro jasné zjištění, zda má na vznik objemových mikrodefektů hlavní vliv koncentrace kyslíku nebo koncentrace dopantu by bylo provést porovnání desek po precipitačním testu z CZ a FZ krystalu se stejným profilem resistivity, kdy ve FZ krystalech je obecně minimální koncentrace kyslíku. Výsledek takového srovnání by případně také mohl ukázat do jaké míry má vliv na vznik objemových mikrodefektů koncentrace kyslíku, popřípadě dopantu.

2.2.7 *Dílčí shrnutí výsledků*

Již na referenčních deskách bez vysokoteplotních operací byly pozorovány leptové důlky po objemových mikrodefektech. Pozorovaná koncentrace mikrodefektů byla s ohledem na výsledky precipitačního testu téměř zanedbatelná.

Po precipitačním testu se ukázalo, že nejvyšší koncentrace mikrodefektů je v oblasti začátku těla monokrystalu a snižuje se radiálně i axiálně směrem ke konci krystalu.

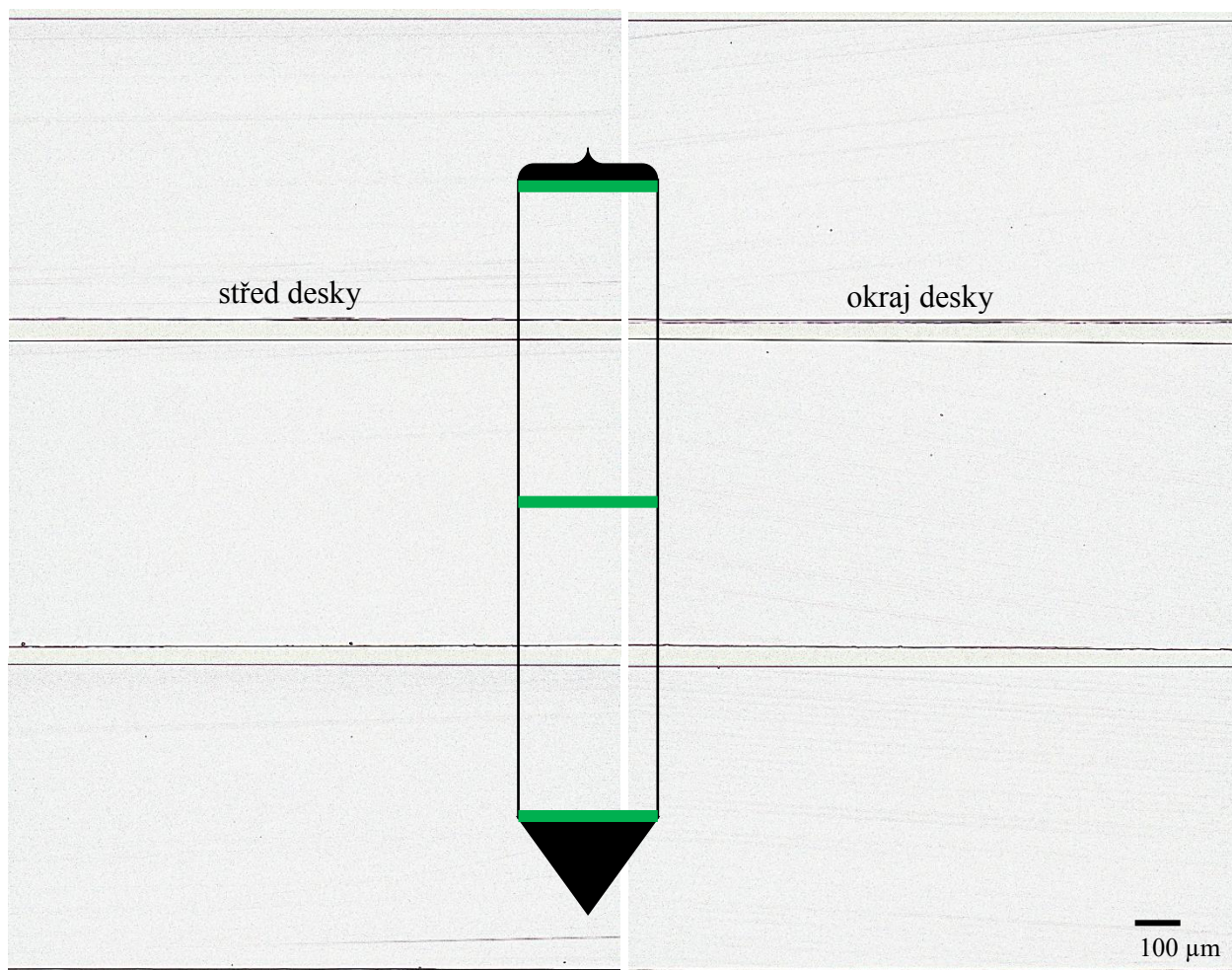
Po OISF testu ani po OISF testu s nukleacním žiháním nebyly OISF pozorovány z důvodu nedostatku potenciálních zárodků pod leštěným povrchem desky.

Axiální profil počtu defektů COP ukázal nejvyšší počet defektů na deskách ze začátku těla monokrystalu a následný pokles téměř k nule. Radiální distribuce defektů nenaznačuje zkreslení zapříčiněné procesem chemického mytí a mechanického čištění povrchu desek.

2.3 Analýza desek z antimonem dopovaného monokrystalu

2.3.1 Analýza referenčních desek

Nejdříve byly analyzovány *referenční desky*, které nebyly podrobeny žádné vysokoteplotní operaci. Referenční desky byly leptány v selektivním leptadle „Wright“ po dobu 3 min.



Obrázek 2.39: Lomy antimonem dopovaných desek sloužící jako reference.

Na obrázku 2.39 lze vidět přehled výskytu mikrodefektů (černé tečky) sledovaných na lomech desek ze začátku, středu a konce těla monokrystalu. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okraje desek. Ze snímků lze vidět, že koncentrace mikrodefektů je téměř nulová. Mikrodefekty lze sledovat pouze na okraji desky ze začátku a středu těla monokrystalu.

Zároveň byl sledován povrch vylomených pásků. Na obrázku 2.40 lze vidět charakteristický snímek referenčního vzorku pod kolimovaným světlem. Na povrchu vzorku nebyly viděny pod

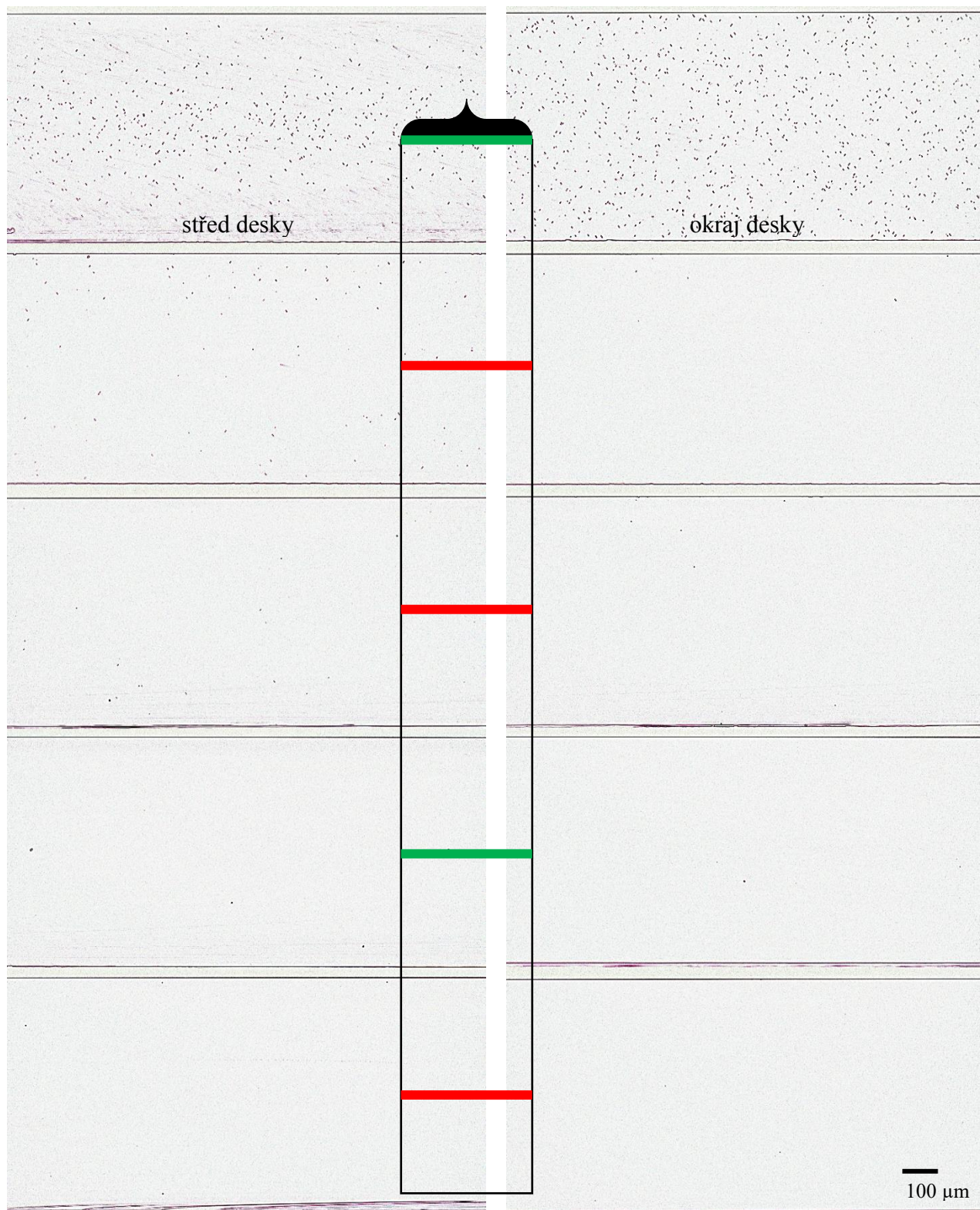
kolimovaným světlem ani pod optickým mikroskopem žádné mikrodefekty. Na povrchu vzorku lze vidět známky nedokonalého oplachu.



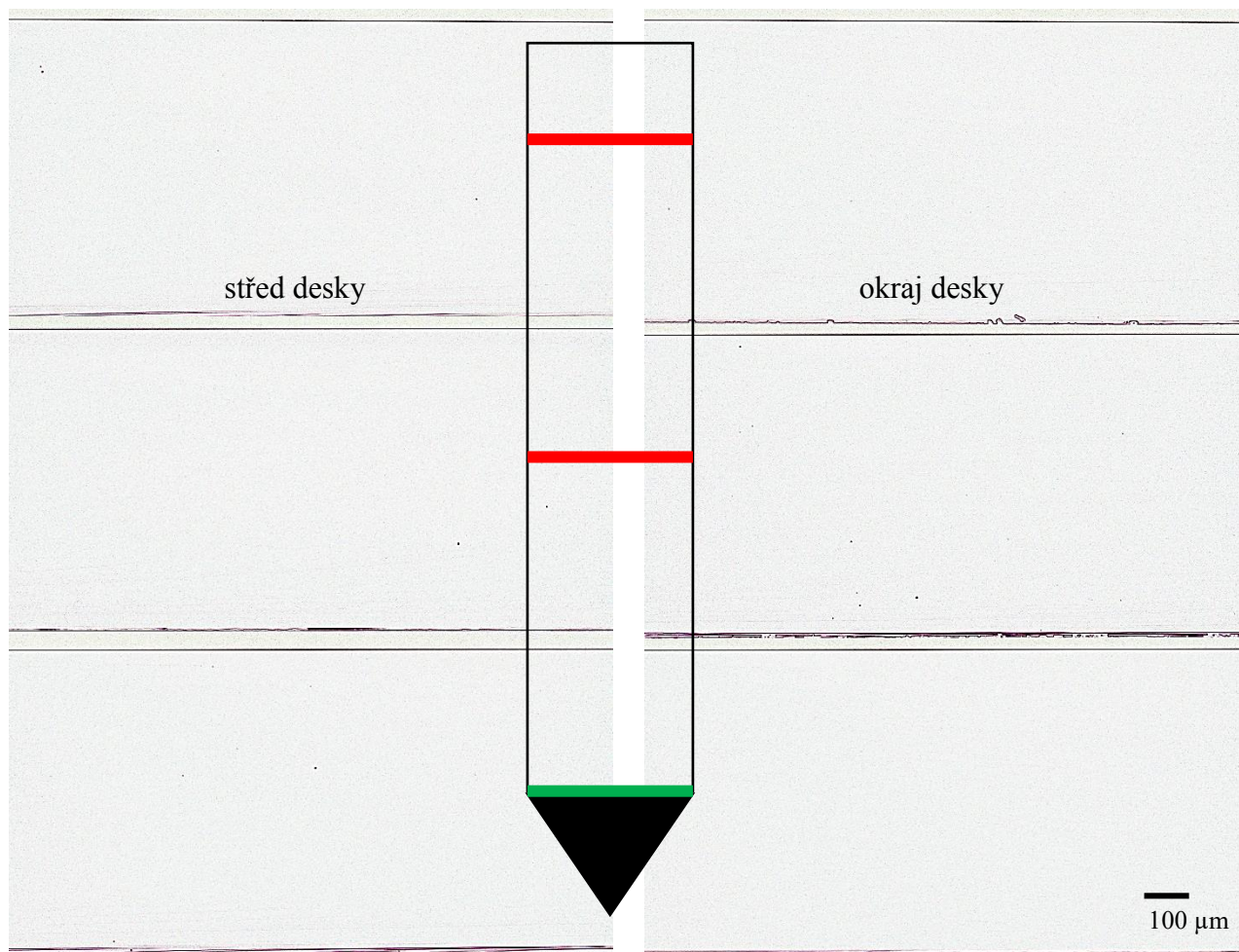
Obrázek 2.40: Leptaný povrch antimonem dopované desky sloužící jako reference.

Pro získání distribuce objemových mikrodefektů v monokrystalech křemíku byl zvolen jako hlavní charakterizační test *test precipitační*. Mikrodefekty byly sledovány na lomech desek ze všech odběrů z monokrystalu.

2.3.2 Analýza desek po precipitačním testu



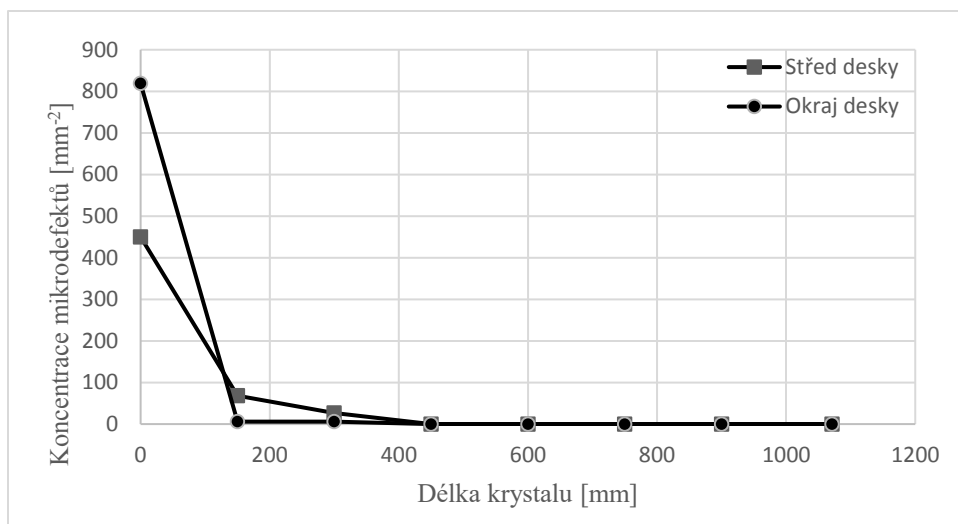
Obrázek 2.41: Lomy antimonem dopovaných desek po precipitačním testu z 1. poloviny krystalu.



Obrázek 2.42: Lomy antimonem dopovaných desek po precipitačním testu z 2. poloviny krystalu.

Na obrázcích 2.41 a 2.42 lze vidět snímky lomů antimonem dopovaných desek z optického mikroskopu. Lomy byly leptány po dobu 90 s v selektivním leptadle „Wright“. Snímky, které se nachází nalevo pochází z oblasti středu desek a snímky napravo pochází z oblasti 15-30 mm od okraje desek. Snímky z obrázků 2.41 a 2.42 ukazují charakteristickou koncentraci mikrodefektů z dané oblasti. Ze snímků je patrné, že se koncentrace mikrodefektů snižuje axiálně i radiálně. Výjimku tvořila deska ze začátku těla monokrystalu, u které se ukázalo, že koncentrace objemových mikrodefektů byla na krajích vyšší. Koncentrace mikrodefektů v závislosti na místě odběru je graficky znázorněna na obrázku 2.43.

Ze snímků obrázků 2.41 a 2.42 je patrné, že je nejvyšší koncentrace mikrodefektů na okraji první desky těla monokrystalu. Na deskách od délky 150 mm je koncentrace mikrodefektů výrazně nižší. Koncentrace mikrodefektů v závislosti na místě odběru je graficky znázorněna na obrázku 2.43.



Obrázek 2.43: Axiální profil počtu mikrodefektů v antimonem dopovaném monokrystalu.

Z obrázku 2.43 je patrné, že od odběru v délce 450 mm do konce krystalu byla koncentrace mikrodefektů blízká nule.

Distribuce koncentrace mikrodefektů v deskách po precipitačním testu nelze příliš porovnávat s distribucí mikrodefektů v objemu referenčních desek, protože počet pozorovaných mikrodefektů v referenčních deskách se blíží nule.

Podmínky precipitačního testu pro desky z antimonem dopovaného monokrystalu byly shodné s podmínkami precipitačního testu uvedenými v podkapitole 2.1.

2.3.2.1 Analýza mikrodefektů

V antimonem dopovaném monokrystalu byly nalezeny mikrodefekty, které jsou zachyceny na obrázku 2.44.

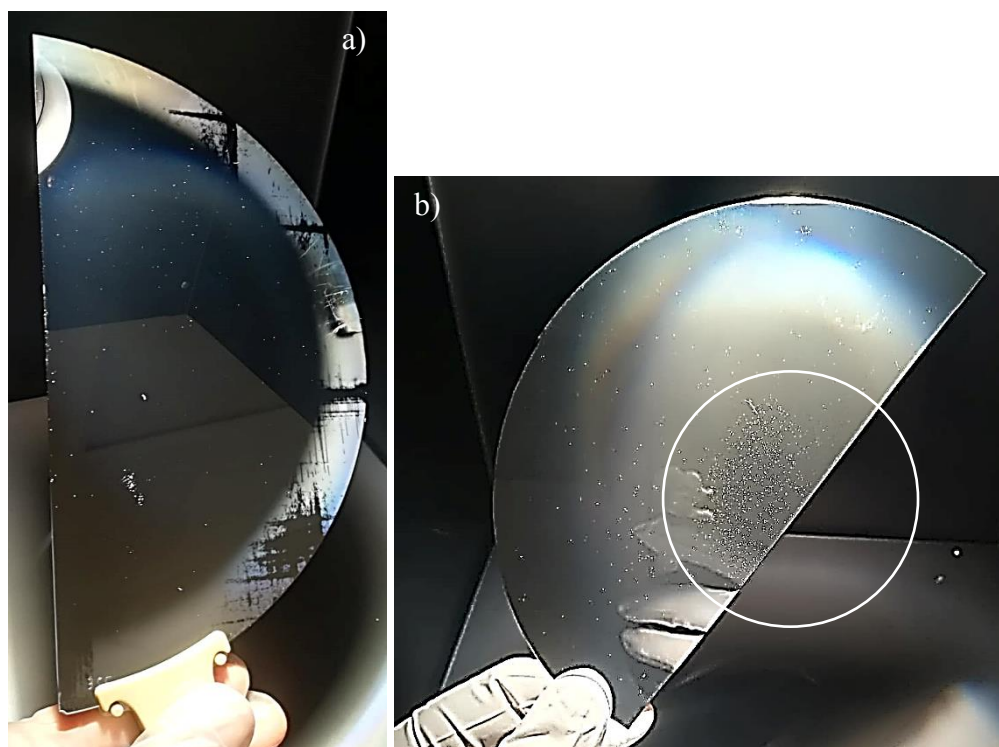


Obrázek 2.44: Snímek leptaného lomu antimonem dopované desky. Střed desky. Leštěná strana desky je nahoře. Rozbor vrstevné chyby - měřítko 5 μm.

Obrázek 2.44 zobrazuje charakteristické rozložení mikrodefektů uprostřed antimonem dopované desky, která pochází ze začátku těla krystalu. Po analýze všech antimonem dopovaných desek podrobených precipitačnímu testu, nebyly sledovány jiné mikrodefekty než vrstevné chyby, které jsou analyzovány na obrázku 2.44. Sledované vrstevné chyby v lomech antimonem dopovaných deskách svíraly vždy 70,5°. Úhel 70,5° odpovídá úhlu, který svírají směry $\langle 111 \rangle$. Vrstevné chyby leží tedy v rovinnách $\{111\}$. Vzorek z obrázku 2.44 byl leptán 90 s v selektivním leptadle „Wright“.

2.3.3 Analýza desek po OISF testu

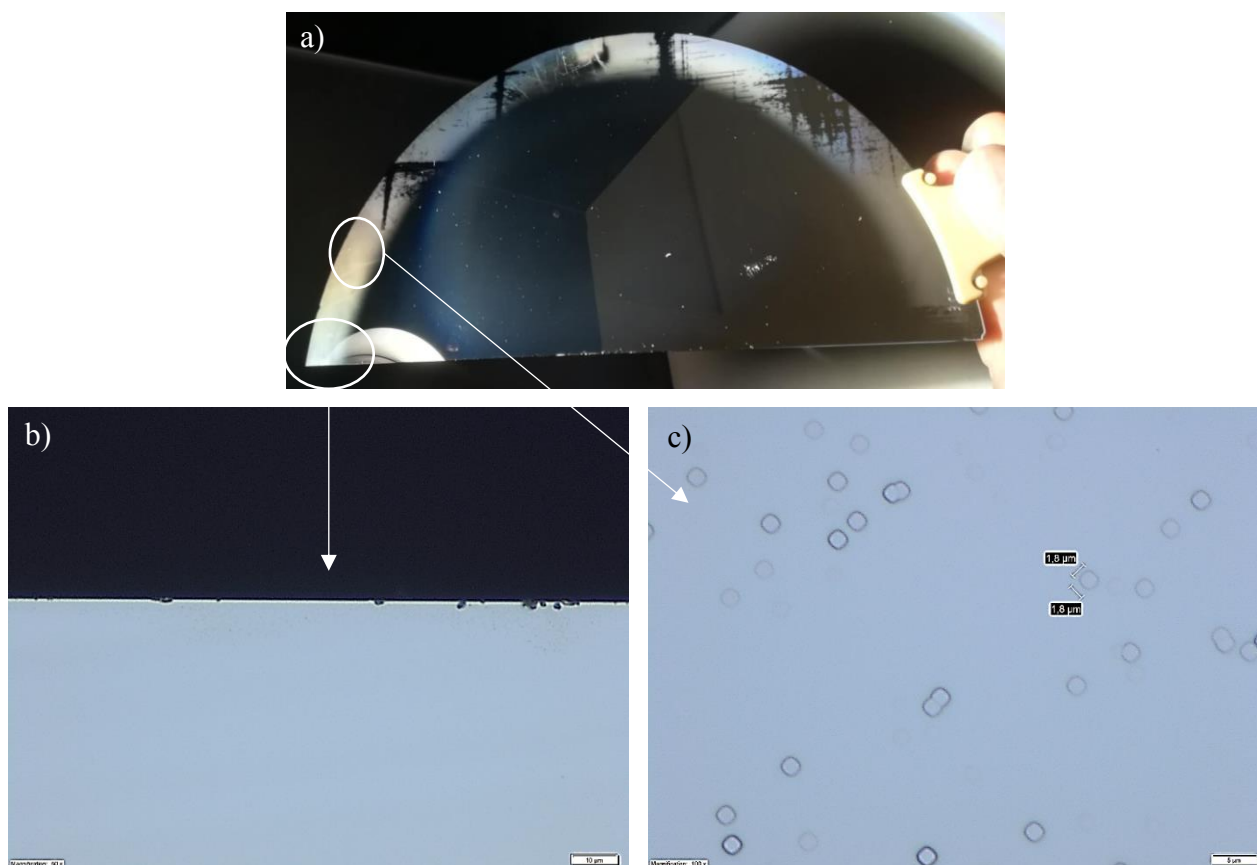
Na deskách ze všech 8 odběrů antimonem dopovaného monokrystalu byl proveden *OISF test*. Vzorky byly leptány po dobu 1 min v selektivním leptadle „Wright“. Podmínky OISF testu pro desky z antimonem dopovaného monokrystalu byly shodné s podmínkami OISF testu uvedenými v podkapitole 2.1.



Obrázek 2.45: a) Leptaný povrch antimonem dopované desky po OISF testu;
b) Leptaný povrch borem dopované desky po OISF testu s nálezem OISF.

Na obrázku 2.45a) lze vidět povrch antimonem dopované desky odebrané z oblasti délky těla krystalu 15 cm, kde nebyly nalezeny OISF. Povrch vzorku z obrázku 2.45a) je charakteristický pro všechny antimonem dopované desky, které byly podrobeny OISF testu. Na okraji antimonem dopovaných desek byl vidět 10-25 mm široký pás defektů. Na referenčních deskách žádné defekty na okraji povrchu sledovány nebyly. Pruh defektů byl sledován i na zadní neleštěné straně desek. Detail defektů z okraje antimonem dopovaných desek po OISF testu je na snímku 2.46. Na okrajích antimonem dopovaných desek byly také viděny čárové poruchy – skluzy. V místě, kde jsou skluzy nebyly pomocí optického mikroskopu detekovány neznámé mikrodefekty

Na obrázku 2.45b) lze vidět povrch referenční borem dopované desky s nálezem OISF ve vyznačené kružnici. Oba vzorky byly sledovány pod kolimovaným světlem.



Obrázek 2.46: a) Povrch poloviny desky po OISF testu pod kolimovaným světlem s nálezem mikrodefektů na okraji. b) Leptaný lom okraje desky – měřítko 10 μm .
c) Snímek povrchových defektů na okraji desky – měřítko 5 μm .

Na obrázku 2.46 lze vidět rozbor defektů z okraje leptaných antimonem dopovaných desek po OISF testu. Na snímku 2.46b) lze vidět lom z oblasti okraje desky. Na obrázku 2.46c) je detail defetků z okraje antimonem dopovaných desek. Na obrázku 2.46c) lze vidět, že se jedná o čtvercovité leptové důlky s velikostí kolem 1 μm . Nálezy na povrchu desky z obrázku 2.46b) s největší pravděpodobností nejsou mikrodefekty sledovány na obrázcích 2.46a) a 2.46c). Mikrodefekty z okraje desky z obrázku 2.46a) v lomu nalezeny nebyly ani po větším zvětšení.

Po analýze leptaného povrchu byla provedena analýza leptaného lomu. Leptaný lom vzorku z obrázku 2.45a) je na snímku 2.47.



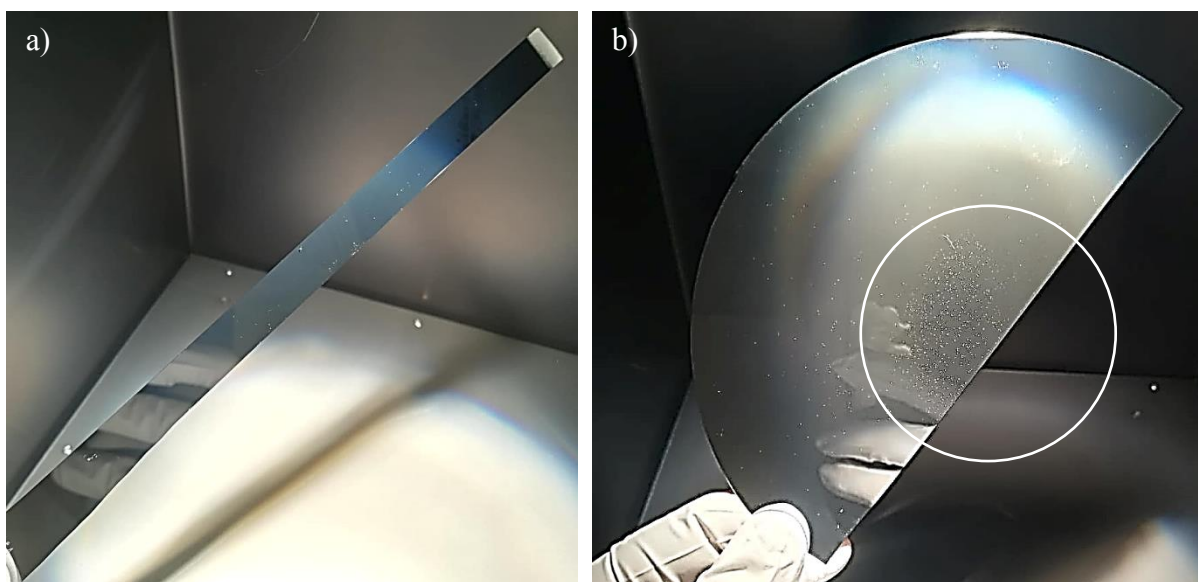
Obrázek 2.47: Snímky leptaného lomu antimonem dopované desky. Střed desky. Leštěný povrch je nahoře. Vyleptané mikrodefekty – měřítko 100 μm , celková doba leptání 4 min.

Z obrázku 2.47 je vidět mikrodefekty u leštěného povrchu desky, nicméně nebyly nalezeny žádné vrstevné chyby vycházející na povrch desky. Snímek 2.47 je reprezentativní pro oblast začátku monokrystalu dopovaného antimonem, kde byla podle precipitačního testu nejvyšší koncentrace objemových mikrodefektů.

2.3.4 Analýza desek po OISF testu s nukleačním žiháním

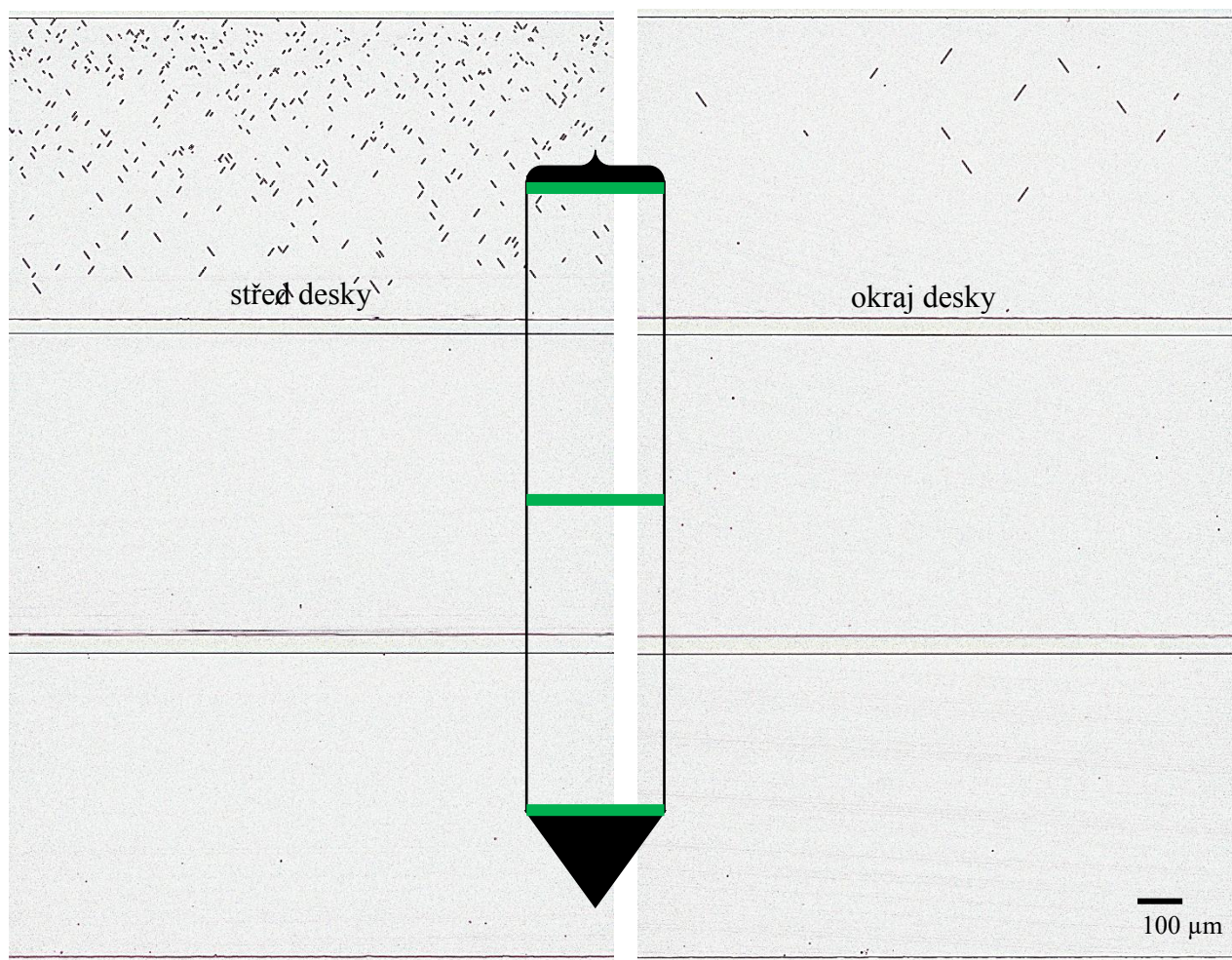
Po OISF testu byl proveden na deskách ze všech 8 odběrů antimonem dopovaného monokrystalu *OISF test s nukleačním žiháním*. Podmínky OISF testu s nukleačním žiháním pro desky z antimonem dopovaného monokrystalu byly shodné s podmínkami precipitačního testu uvedenými v podkapitole 2.1.

Na obrázku 2.48 je charakteristický vzorek desky pod kolimovaným světlem, který byl leptán 4 min v selektivním leptadle „Wright“.



Obrázek 2.48: a) Leptaný povrch antimonem dopované desky po OISF testu s nukleačním žiháním; b) Leptaný povrch borem dopované desky po OISF testu s nálezem OISF.

Na žádné z 8 analyzovaných antimonem dopovaných desek nebyl nález OISF, viz. charakteristický vzorek na obrázku 2.48a) srovnaný s borem dopovanou deskou s vyleptanými OISF na povrchu. Vzorek z obrázku 2.48a) pochází ze začátku těla antimonem dopovaného monokrystalu. Zároveň byla provedena analýza mikrodefektů v lomu desek.



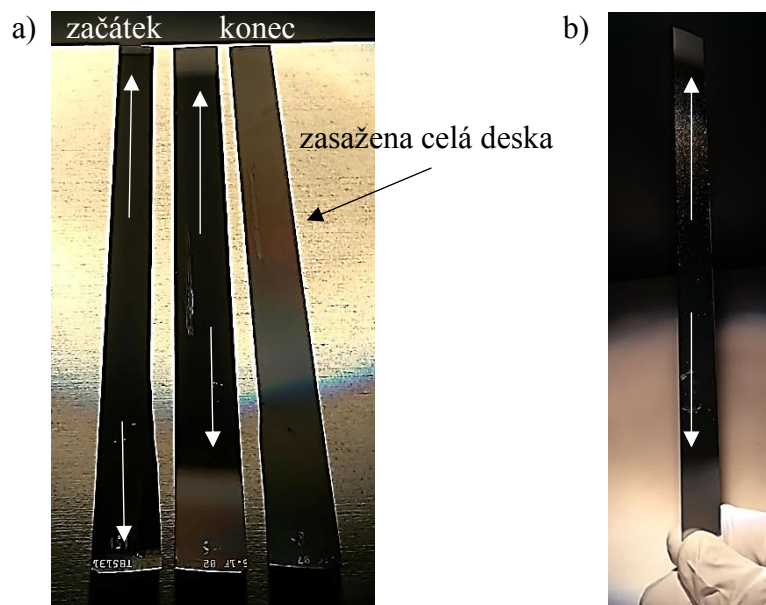
Obrázek 2.49: Lomy antimonem dopovaných desek po OISF testu s nukleačním žíháním.

Na obrázku 2.49 lze vidět přehled výskytu mikrodefektů sledovaných na lomech desek ze začátku, středu a konce těla monokrystalu. Snímky vlevo pochází ze středů desek a snímky vpravo z okraje desek. Na snímcích z desky ze začátku antimonem dopovaného těla monokrystalu lze vidět jasné vrstevné chyby. Bylo nalezeno několik vrstevných chyb u povrchu desky, ale na povrchu viditelné nebyly.

Nejvyšší koncentrace mikrodefektů v objemu desek byla podle obrázku 2.49 na začátku těla krystalu uprostřed. Podle obrázku 2.49 je tedy nejvyšší koncentrace potenciálních zdrojů OISF v oblasti středu desky ze začátku těla monokrystalu. Společně s obrázkem 2.48a) je patrné, že OISF se v deskách dopovaných antimonem po OISF testu nevyskytovaly. Vzorek byl taktéž analyzován na optickém mikroskopu, kde opět nebyl žádný nález OISF. Na snímcích ze středu a konce těla

monokrystalu dopovaného antimonem z obrázku 2.49 lze vidět, že koncentrace mikrodefektů je blízká nule.

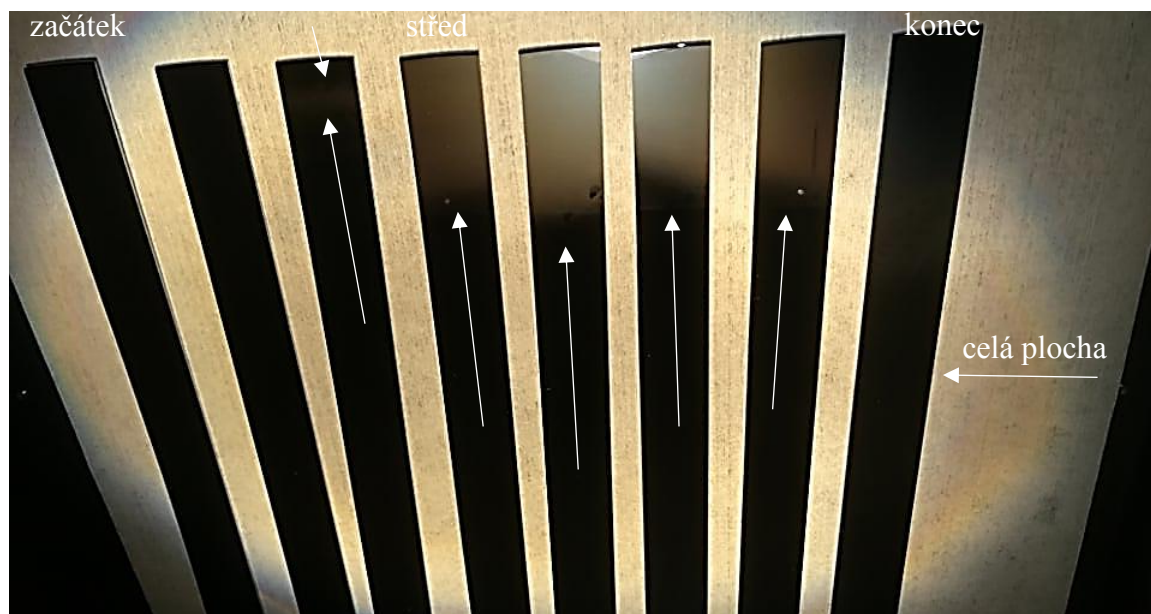
Co se týče mikrodefektů, které byly sledovány na okraji antimonem dopovaných desek po OISF testu, jejich výskyt byl pozorován i po OISF testu s nukleačním žiháním. Zasažení okraje mikrodefekty po OISF testu s nukleačním žiháním rostlo s délkou těla krystalu viz. obrázek 2.50a).



Obrázek 2.50: Výskyt mikrodefektů a) na povrchu předních leštěných stran antimonem dopovaných desek; b) na zadní neleštěné straně.

Mikrodefekty z okraje desek z obrázku 2.50a) vypadaly pod optickým mikroskopem stejně jako po OISF testu bez nukleačního žihání viz. obrázek 2.46c). Pásek z obrázku 2.50a) označený jako „začátek“ pochází z desky ze začátku těla antimonem dopovaného monokrystalu, prostřední vzorek pochází z desky z prostřední části těla krystalu (450 mm) a vzorek označený jako „konec“ pochází z desky z konce krystalu. Na obrázku 2.50b) lze vidět zadní stranu prostředního vzorku z obrázku 2.50a). Na vzorku z obrázku 2.50b) lze pozorovat stejný okraj jako na jeho přední straně.

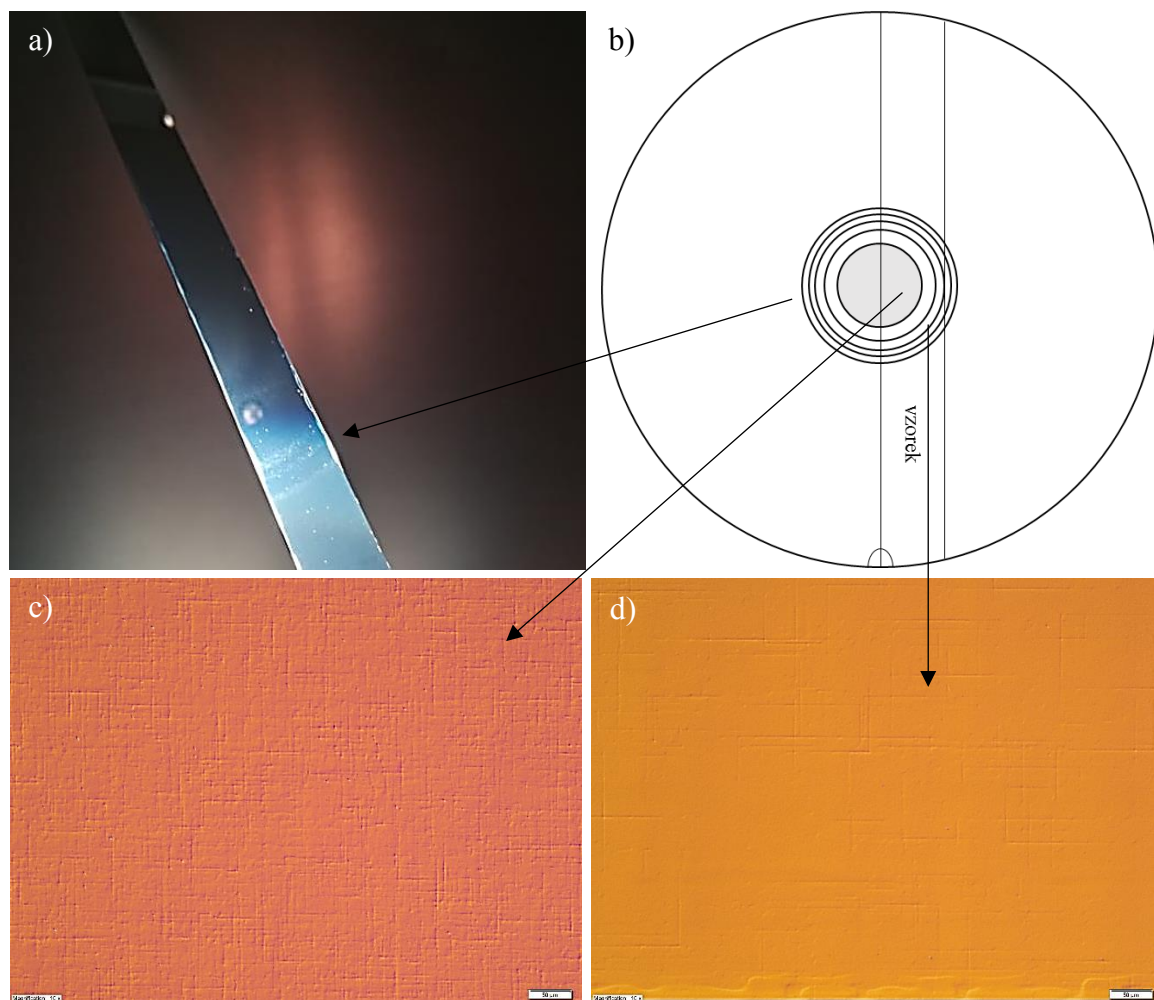
Byla provedena analýza povrchu vzorků po precipitačním testu pod kolimovaným světlem viz. obrázek 2.51.



Obrázek 2.51: Výskyt mikrodefektů na povrchu antimonem dopovaných desek.

Z obrázku 2.51 je patrné, že se mikrodefekty na okraji antimonem dopovaných desek objevily i po precipitačním testu. Z obrázku 2.51 lze vidět podobnost se snímkem 2.50, kde byl nejužší pás na desce ze začátku krystalu (asi 0,5 cm), na desce z prostřední části krystalu byl pás širší (asi 4 cm) a deska z konce krystalu měla zasažený celý povrch mikrodefekty. Pod optickým mikroskopem vypadaly mikrodefekty z povrchu okraje antimonem dopovaných desek po precipitačním testu stejně jako na obrázku 2.46c).

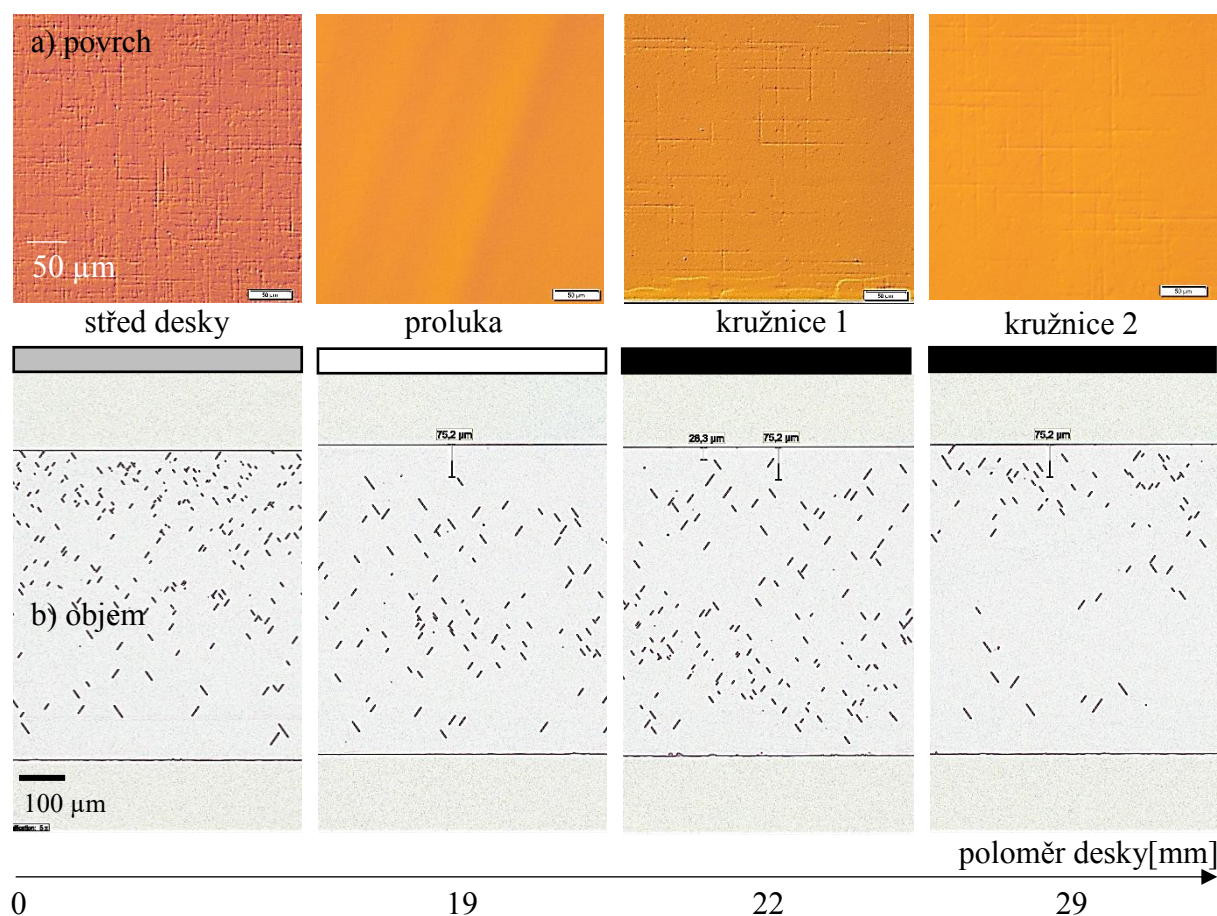
Po OISF testu s nukleačním žihání byly nalezeny defekty na leštěné straně antimonem dopované desky ze začátku těla monokrystalu. Defekty byly pozorovány pod kolimovaným světlem a pod optickým mikroskopem s diferenciálním interferenčním kontrastem. Defekty respektují krystalografickou orientaci (100).



Obrázek 2.52: a) Snímek leptaného povrchu antimonem dopované desky ze začátku těla monokrystalu. b) Schéma výskytu defektů na povrchu desky. c) Střed desky s vyleptanými defekty – měřítko 50 μm , celková doba leptání 4 min. d) Vyleptané defekty z oblasti 71 mm od okraje desky – měřítko 50 μm , celková doba leptání 4 min.

Na obrázku 2.52a) je vidět vzorek z desky ze začátku těla antimonem dopovaného krystalu. Na vzorku z obrázku 2.52a) lze vidět 3 kružnice defektů. Na obrázku 2.52b) lze vidět schéma rozložení defektů na povrchu vzorku z obrázku 2.52a). Na obrázcích 2.52c,d) jsou vidět snímky z oblasti středu (obrázek 2.52c)) a oblasti 71 mm od okraje desky (obrázek 2.52d)). Defekty na obrázku 2.52 respektují rovinu růstu monokrystalu (100). Výskyt těchto defektů byl pozorován

pouze v kruhu ve středu desky a třech kružnicích kolem středového kruhu na antimonem dopované desce z počátku těla krystalu.



Obrázek 2.53: Snímky z optického mikroskopu porovnávající povrch a k tomu odpovídající snímky z lomu leptané desky ze začátku těla antimonem dopovaného monokrystalu.

Na obrázku 2.53 je sledován lom v oblastech defektů na povrchu. Vzhledem k protínajícím vrstevným chybám leštěný povrch desky se nabízí tvrzení, že na povrchu jsou detekovány leptané vrstevné chyby. Nicméně při porovnání snímků z obrázku 2.53a) s obrázkem 2.16 OISF na borem dopované referenční desce, je vidět jasný rozdíl ve vzhledu obou pozorovaných vyleptaných defektů. Z porovnání obrázků 2.53a) a 2.16 vyplývá, že se velmi pravděpodobně nejedná o tentýž defekt. V případě antimonem dopované desky se pravděpodobně jedná o dislokace, které vznikly pnutím v krystalické mříži v průběhu vysokoteplotního procesu oxidace.

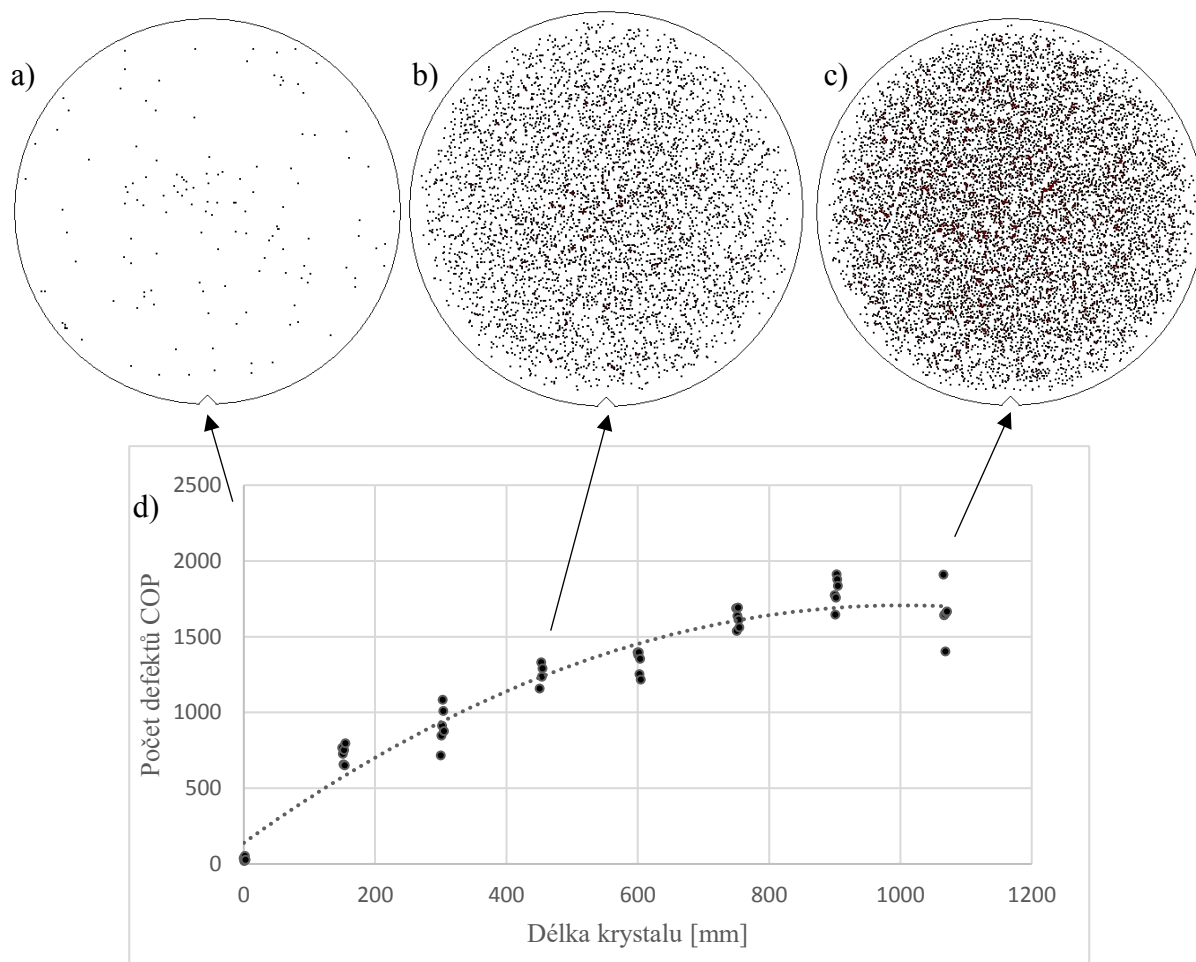
Při porovnání snímku z lomu středu desky z obrázku 2.53b) a středu desky po precipitačním testu ze začátku těla antimonem dopovaného monokrystalu (obrázek 2.41), lze vidět rozdíl

v axiální distribuci vrstevných chyb. Nicméně při porovnávání snímků z precipitačního testu (obrázek 2.41) a OISF testu s nukleačním žíhání (obrázek 2.53) je nutné upozornit na rozdílnou délku leptání. V případě precipitačního testu byla doba leptání 1,5 min a v případě OISF testu s nukleačním žíhání byla doba leptání 4 min.

Vyšší koncentrace vrstevných chyb u leštěného povrchu v případě vzorku po OISF testu s nukleačním krokem potvrzuje, že při termické oxidaci byly injektovány křemíkové intersticiály, které společně s vysokou teplotou napomohly vzniku vrstevných chyb v blízkosti leštěného povrchu.

2.3.5 Analýza povrchu desek metodou rozptylu laserového paprsku

Na OISF testy navazuje měření počtu defektů COP.



Obrázek 2.54: Distribuce defektu COP na povrchu antimonem dopovaných desek ze
a) začátku; b) středu; c) konce těla monokrystalu. d) Axiální profil počtu defektů
COP. Proložení bodů zde slouží pouze pro vedení oka.

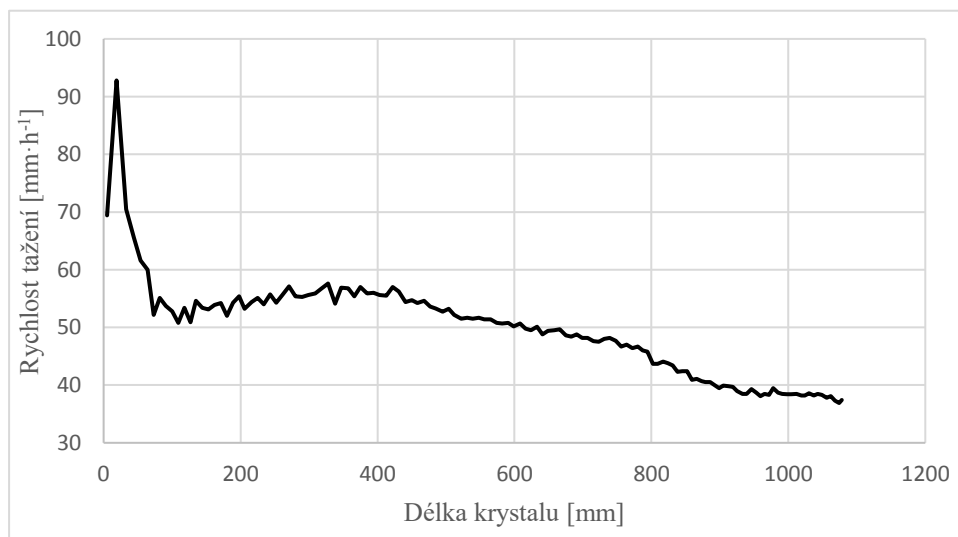
Na obrázku 2.54d) lze vidět graf axiální distribuce defektů COP na antimonem dopovaných deskách. Na obrázku 2.54a,b,c) lze vidět radiální distribuci vždy všech desek z odběrů ze začátku, středu a konce těla antimonem dopovaného monokrystalu.

V případě distribuce defektů COP byla očekávána distribuce s kruhovou symetrií. Z distribuce defektů COP z obrázků 2.54a,b,c) je kruhová symetrie patrná. Z obrázku 2.54a) je patrné, že i v případě nízkého počtu defektů COP na deskách ze začátku těla antimonem dopovaného monokrystalu, je distribuce COP po celé ploše desek a není detekované žádné V-I rozhraní.

Trend distribuce defektů COP v silně antimonem dopovaném monokrystalu se shoduje s výsledky Borionetti a kol. [60].

Z axiálního profilu počtu COP na obrázku 2.54d) na povrchu antimonem dopovaných desek lze vidět, že počet defektů COP je nejnižší na deskách ze začátku těla monokrystalu a následně počet defektů COP roste. Největší počet defektů COP připadající na leštěný povrch jedné desky je na deskách z délky těla monokrystalu 750 mm do konce těla. Rozsah počtu COP defektů na analyzovaných deskách z antimonem dopovaného monokrystalu je 3 až téměř 2000 defektů připadající na leštěný povrch desky.

2.3.6 Vliv rychlosti tažení, obsahu kyslíku a rezistivity

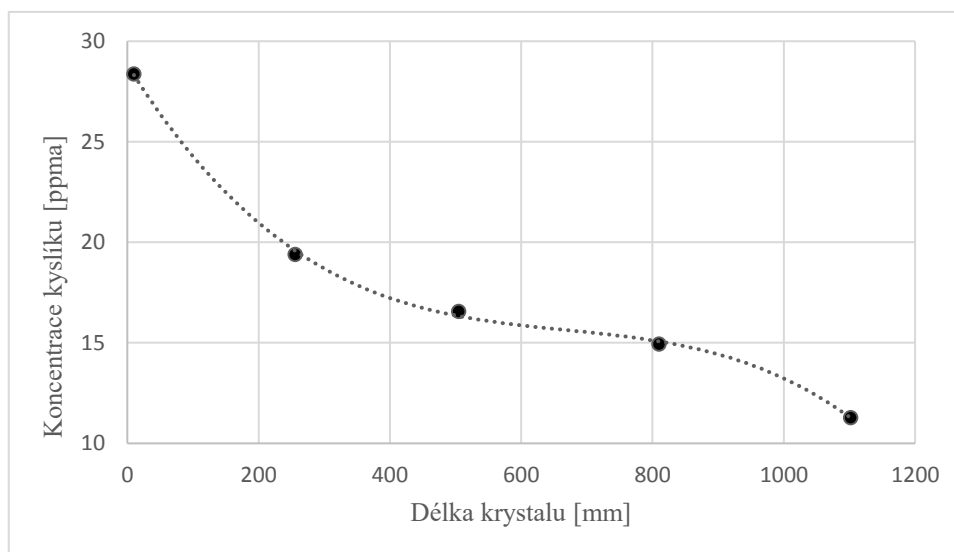


Obrázek 2.55: Axiální profil rychlosti tažení antimonem dopovaného monokrystalu

Na obrázku 2.55 lze vidět profil *rychlosti tažení* antimonem dopovaného monokrystalu křemíku. Lze vidět, že z počátku růstu nastává prudký pokles až do délky přibližně 100 mm těla krystalu, poté dochází k nárůstu z $51 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ na přibližně $56,5 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$. Následuje pokles až na $37,4 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$. Profil rychlosti růstu je dán technologií výroby křemíkových monokrystalů.

Aplikace Voronkovovy teorie se zjednodušeními, které byly zavedeny v kapitole 2.1, zde pravděpodobně použít nelze, protože profil rychlosti tažení nekopíruje distribuci defektů COP. Možnost aplikace Voronkovovy teorie na analyzovaný krystal by připadalo v úvahu při znalosti teplotního gradientu pro tento krystal.

Dalším důležitým parametrem je *koncentrace kyslíku* v monokrystalu.



Obrázek 2.56: Axiální profil koncentrace kyslíku antimonem dopovaného monokrystalu křemíku. Proložení bodů zde slouží pouze pro vedení oka.

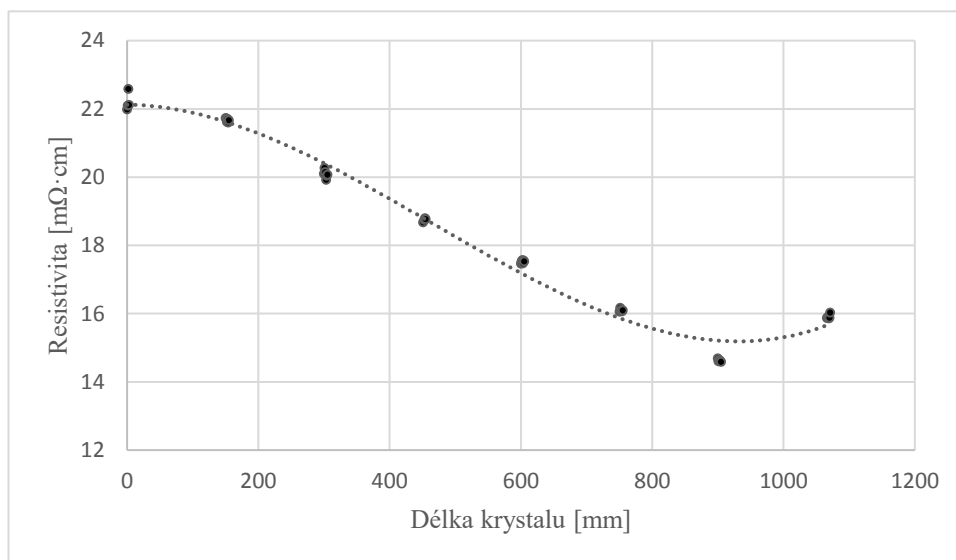
Na obrázku 2.56 je axiální profil koncentrace kyslíku v 5 měřících deskách odebraných z monokrystalu. Z profilu kyslíku lze sledovat klesající charakter z hodnoty 28,37 ppma až na hodnotu 11,29 ppma. Důvod charakteru trendu koncentrace kyslíku v monokrystalu dopovaném antimonem je obdobný fosforem dopovanému monokrystalu, který je vysvětlen výše v podkapitole 2.1.6.

Objemové mikrodefekty, které byly sledovány na leptaných lomech antimonem dopovaných vzorků z precipitačního testu a deskách po OISF testu s nukleárním žíháním jsou vrstevné chyby. Objemové vrstevné chyby jsou pravděpodobně vyrostené na kyslíkových precipitátech nebo

zárodcích. Toto tvrzení podporuje soulad trendů profilu koncentrace kyslíku z obrázku 2.56 s profilem distribuce objemových mikrodefektů z obrázku 2.43.

Ze srovnání obrázků 2.43 a 2.56 lze také říci, že objemové mikrodefekty přestaly být pod optickým mikroskopem zřejmé při koncentraci kyslíku 16,5 ppma.

Dalším parametrem monokrystalu dopovaného antimonem je *rezistivita*.



Obrázek 2.57: Axiální profil rezistivity antimonem dopovaného monokrystalu křemíku. Proložení bodů zde slouží pouze pro vedení oka.

Obrázek 2.57 zobrazuje profil rezistivity křemíkových desek dopovaných antimonem. Z obrázku 2.57 lze vyčíst, že rezistivita od začátku monokrystalu směrem ke konci klesá. Maximální naměřená hodnota je 22,11 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ a minimální je přibližně 14,58 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$. V případě fosforem, arsenem i antimonem dopovaných křemíkových monokrystalů je rezistivita v jednotkách $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ označována jako silně dopovaný monokrystal.

Z výsledků Borionetti a kol. [60] vyplývá, že na deskách ze silně antimonem dopovaného CZ monokrystalu lze detekovat až čtyřnásobek nárůstu počtu defektů COP oproti deskám ze slabě dopovaného CZ monokrystalu. Borionetti neuvádí profil koncentrace kyslíku, ale pokud bychom předpokládali, že profil koncentrace kyslíku je obdobný pro silně i slabě dopovaný monokrystal, pak lze usoudit výrazný vliv koncentrace dopantu na počet defektů COP, potažmo defektů void.

2.3.7 *Dílčí shrnutí výsledků*

Pozorovaná koncentrace mikrodefektů na referenčních deskách byla s ohledem na výsledky precipitačního testu téměř zanedbatelná.

Po precipitačním testu se ukázalo, že nejvyšší koncentrace mikrodefektů je v oblasti začátku těla monokrystalu a snižuje se radiálně i axiálně směrem ke konci krystalu. Výjimku tvořila deska ze začátku monokrystalu, u které se ukázalo, že koncentrace objemových mikrodefektů byla po precipitačním testu na krajích vyšší než uprostřed desky.

Po OISF testu ani po OISF testu s nukleačním žiháním nebyly OISF pozorovány. Po obou testech byly pozorovány neznáme mikrodefekty pravidelného tvaru na okraji desek. Po OISF testu s nukleačním žiháním byly na desce ze začátku těla monokrystalu uprostřed sledovány mikrodefekty, které respektovaly krystalografickou orientaci. Pro odlišný charakter leptových důlků oproti OISF na referenční borem dopované desce se pravděpodobně nejedná o výskyt OISF.

Axiální profil počtu defektů COP ukázal nejvyšší počet defektů na deskách z konce těla monokrystalu a následný pokles téměř k nule směrem k začátku krystalu. Radiální distribuce defektů nenaznačuje zkrácení zapříčiněné procesem chemického mytí a mechanického čištění povrchu desek.

3 Závěr

V rámci experimentální práce jsme charakterizovali radiální a axiální profil mikrodefektů v monokrystalech křemíku dopovaných fosforem, arsenem a antimonem s využitím optické mikroskopie, skenovací elektronové mikroskopie a metody rozptylu laserového paprsku. Distribuce mikrodefektů jsme demonstrovali pomocí snímků leptaných lomů křemíkových desek, které jsme předem podrobili vysokoteplotním operacím v rámci standardizovaných polovodičových testů – precipitační test, OISF test a OISF test s nukleárním žíháním. Distribuci mikrodefektů COP jsme demonstrovali na základě výsledků analýzy povrchu křemíkových desek rozptylem laserového paprsku. Výsledky vzorků jsme po selektivním leptání porovnávali se selektivně leptanými referenčními vzorky, které nebyly podrobeny vysokoteplotním operacím.

V případě monokrystalu dopovaného fosforem a arsenem lze říci, že koncentrace objemových mikrodefektů po precipitačním testu se od začátku těla monokrystalů snižovala podél axiální osy i radiálním směrem od středu k okraji desek. Distribuce byly znázorněny pomocí snímků z optického mikroskopu a zároveň znázorněny kvantitativně. Z porovnávání distribuce mikrodefektů se sledovanými parametry jsme vznesli hypotézu, že distribuce objemových mikrodefektů je řízena především obsahem kyslíku.

V případě analýzy lomů desek z monokrystalu dopovaného antimonem, byla taktéž nejvyšší koncentrace mikrodefektů vždy uprostřed a snižovala se radiálně i axiálně směrem ke konci krystalu. Výjimku tvořila deska ze začátku monokrystalu, u které se ukázalo, že koncentrace objemových mikrodefektů byla po precipitačním testu na krajích vyšší než uprostřed desky. Analýza lomů po OISF testu s nukleárním žíháním ukázala nejvyšší koncentraci mikrodefektů uprostřed desky a radiálně i axiálním směrem ke konci krystalu se koncentrace mikrodefektů snižovala. Je možné, že v případě desky ze začátku krystalu, která byla určena pro precipitační test, došlo při růstu k lokálnímu snížení koncentrace kyslíku.

Provedli jsme kvalitativní analýzu, kdy:

ze snímků leptaných lomů fosforem dopovaných desek po precipitačním testu a OISF testu s nukleačním žíháním vyplývá, že se jedná o kyslíkové precipitáty, které při svém růstu indukovaly křemíkové intersticiály. Uvolněné křemíkové intersticiály se následně na některých kyslíkových precipitátech zformovaly do vrstevných chyb ohraničených parciální dislokací. Tato hypotéza je opřena o fakt, že na snímcích lomů po obou testech jsme pozorovali bezdefektní denudovanou zónu, tedy projev ochuzené oblasti kyslíku pod povrchem desky.

Ze snímků leptaných lomů arsenem dopovaných desek po precipitačním testu a OISF testu s nukleačním žíháním vyplývá, že se jedná především o kyslíkové precipitáty ve vakantní oblasti. Tato hypotéza je opřena o fakt, že na snímcích lomů po obou testech je vidět denudovaná zóna a nejsou detekovány žádné vrstevné chyby, které jsou v křemíku výhradně extrinsické, tedy tvořeny vložením atomární roviny.

Ze snímků leptaných lomů antimonem dopovaných desek po precipitačním testu a OISF testu s nukleačním žíháním vyplývá, že nebyly pozorovány jiné defekty než vrstevné chyby. Je možné, že vrstevné chyby, vzhledem k větší tloušťce leptových důlků oproti vrstevným chybám v deskách dopovaných fosforem, jsou vyrostené na planárních kyslíkových precipitátech. Mezi další potenciální důvody větší šířky leptových důlků vrstevných chyb oproti fosforem dopovaným deskám může být segregace kyslíku nebo dopantu na vrstevných chybách.

Dále jsme analyzovali povrch vzorků po OISF testu a OISF testu s nukleačním žíháním. Na žádné z analyzovaných desek OISF pozorovány nebyly, bylo tudíž provedeno vyšetřování pomocí referenční borem dopované desky s OISF na povrchu. Z vyšetřování vyplynulo, že OISF jsou na referenční desce viditelné i v leptaném lomu desky. Z následné analýzy leptaných lomů desek po OISF testech vyplynul závěr, že ve většině případů mají vzorky, které pocházely z fosforem a arsenem dopovaných monokrystalů, pod leštěným povrchem bezdefektní zónu, která neumožňovala vznik OISF. V případě antimonem dopované desky ze začátku monokrystalu byly v lomu pozorovány vrstevné chyby, které protínají povrch desek. V oblasti desky, kde byly pozorovány vrstevné chyby u povrchu desky, jsme na jejím povrchu pozorovali defekty. Defekty na povrchu antimonem dopované desky byly pravděpodobně dislokace.

Na deskách z antimonem dopovaného monokrystalu byly po všech vysokoteplotních operacích a následném selektivním leptání povrchu desek jsme pozorovali neznámé defekty o stejné velikosti a pravidelném tvaru. Tyto neznámé defekty se vyskytovaly převážně na okraji desek a byly pozorovány z obou stran desek. Neznámé defekty nebyly pod optickým mikroskopem v leptaném lomu desek pozorovány. Zároveň nebyly neznámé povrchové defekty pozorovány v oblasti skluzů na okraji.

Posledním sledovaným defektem byly defekty COP na povrchu desek před vysokoteplotními operacemi. Distribuci defektu COP jsme analyzovali metodou rozptylu laserového paprsku. Porovnali jsme axiální profily distribuce defektu COP pro desky dopované fosforem, arsenem a antimonem. Společně s axiálními profily jsme graficky znázornili plošné rozložení defektu COP na deskách ze začátku, středu a konce monokrystalů. Trendy profilů počtu defektu COP se mezi dopanty lišily.

V případě fosforem dopovaných desek byl počet defektů COP připadající na povrch jedné desky, ve srovnání s nejvyššími počty těchto defektů na antimonem a arsenem dopovaných deskách, téměř zanedbatelný a nebyl sledován žádný výrazný trend. Z porušení radiální distribuce vyplývá, že detekované defekty nepocházejí z růstu monokrystalu, ale například z technologie chemického a mechanického čištění a nejedná se tedy o defekty COP.

V případě arsenem dopovaných desek byl trend počtu defektů COP od hlavy krystalu ke konci klesající na téměř nulový. V případě antimonem dopovaných desek byl trend počtu defektů COP od hlavy krystalu ke konci rostoucí z téměř nulového počtu. Trendy profilů počtu defektů COP byly komentovány vzhledem k profilu rychlosti tažení, Voronkovově teorii vzniku mikrodefektů a srovnány s literaturou.

Výsledky práce budou využity pro optimalizaci technologie tažení monokrystalů, technologie chemického a mechanického čištění desek a technologie výstupní kontroly povrchu desek.

Diplomová práce byla realizována ve spolupráci se společností ON Semiconductor Czech Republic. Diplomová práce byla vypracována v rámci SGS projektu č. SP2019/24 „Hybrid and biodegradable clay nanocomposite materials.“

4 Literatura

- [1] BOND, W. L. and W. KAISER. Interstitial versus substitutional oxygen in silicon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 16 (1-2). 1960, 44-45. ISSN 0022-3697.
- [2] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics* (8th edition). John Wiley and Sons, Inc, 2005, pp. 703, ISBN 0-471-41526-X
- [3] VAN ZEGHBROECK, B. P-N junction. *Principle of Semiconductor Device* [online], Colorado, 2011 [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: ecee.colorado.edu.
- [4] VÁLEK, L. *Růstové defekty v monokrystalech Czochralskiho křemíku*. Brno, 2012. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [5] STRUNK, H and B. O. KOLBESEN. *Dislocation Science. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Faculty of Engineering* [online]. Kiel, 2004 [cit. 2019-02-20]. Dostupné z: www.tf.uni-kiel.de.
- [6] Sbírka výukových interních materiálů společnosti ON Semiconductor Czech Republic, s. r. o..
- [7] PALOHEIMO, J., *Properties of Silicon Crystals*. In: LINDROOS, V., M. TILLI, A. LEHTO and T. MOTOOKA. *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. William Andrew Applied Science publishers, 2010. pp. 37-57. ISBN 9780080947723.
- [8] TORBJØRN, M., B. INGUNN, L. ELÉONORE and O. ESPEN. Oxygen-related defects in n-type Czochralski silicon wafers studied by hyperspectral photoluminescence imaging. *Energy Procedia* 124, 2017, 107-112.
- [9] PICHLER, P. *Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon*. Springer Science & Business Media, 2012, pp. 554. ISBN 978-3-7091-7204-9.
- [10] ZHANG, X., Ch. GAO, M. FU, X. MA, J. VANHELLEMONT et al. Impact of rapid thermal processing on oxygen precipitation in heavily arsenic and antimony doped Czochralski silicon. *J. Appl. Phys.* 113, 2013, 163510-1-7.
- [11] EERO, H., *Oxygen in Silicon*. In: LINDROOS, V., M. TILLI, A. LEHTO and T. MOTOOKA. *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. William Andrew Applied Science publishers, 2010, pp. 59-69. ISBN 9780080947723.
- [12] KOT, D. *Influence of vacancies introduced by RTA on the nucleation, size, morphology, and gettering efficiency of oxygen precipitates in silicon wafers*. Cottbus, 2013. Doctoral thesis. Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus.
- [13] ZENG, Y., J. CHEN, M. MA, W. WANG and D. YANG. Enhancement effect of nitrogen co-doping on oxygen precipitation in heavily phosphorus-doped Czochralski silicon during high-temperature annealing. *Journal of Crystal Growth* 311, 2009, 3273–3277.
- [14] VORONKOV, V. V.. Mechanism of swirl defect formation in silicon. *Journal of Crystal Growth* 59, 1982, 625-643.
- [15] VORONKOV, V.V.. Grown-in defects in silicon produced by agglomeration of vacancies and self-interstitials. *Journal of Crystal Growth* 310, 2008, 1307-1314.

- [16] ABE, T. The Formation of Defects and Growth Interface Shapes in CZ Silicon. In: SCHEEL, H. J. a T. FUKUDA. Crystal Growth Technology. John Wiley & denas., 2003, pp. 251-265. ISBN: 0-471-49059-8.
- [17] ABE, T. and T. TAKAHASHI. Point defects in silicon melt growth from the experimental results. ECS Trans. 33 (11), 2010, 75-100.
- [18] VORONKOV, V.V. and R. FALSTER. Comment on „Intrinsic point defect incorporation in silicon single crystals grown from a melt, revisited“ [J. Appl. Phys. 110, 063519 (2011)]. Journal of Applied Physics 111, 2012, 116102-1 - 3.
- [19] PÁLENÍČEK, M. Detekce a studium krystalových defektů v Si deskách pro elektroniku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 79 s.
- [20] VÁLEK, L. and J. ŠIK. Defect Engineering During Czochralski Crystal Growth and Silicon Wafer Manufacturing. In: KOLESNIKOV, N. Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation. InTech, 2012, pp. 43-70. ISBN 978-953-307-610-2.
- [21] NAKAMURA, K., T. SAISHOJI and J. TOMIOKA. Diffusion Coefficient and Equilibrium Concentration of Point Defects in Silicon Crystals, Estimated via Grown-in Defect Behavior. Solid State Phenomena 82-84, 2002, 25-34.
- [22] VORONKOV, V.V. and R. FALSTER. Vacancy and self-interstitial concentration incorporated into growing silicon crystals. Journal of Applied Physics 86, 1999, 5975-5982 s.
- [23] ABE, T.. The formation mechanism of grown-in defects in CZ silicon crystals based on thermal gradients measured by thermocouples near growth interfaces. Materials Science and Engineering: B 73, 2000, 16-29.
- [24] T. Y. TAN *and* U. GÖSELE. Point defects, diffusion processes, and swirl defect formation in silicon. Journal of Applied Physics A 37 (1), 1985, 1-17.
- [25] KULKARNI, M. S.. Continuum-Scale Quantitative Defect Dynamics in Growing Czochralski Silicon Crystals. In: DHANARAJ, G., BYRAPPA, K., PRASAD, V., a DUDLEY, M.. Springer Handbook of Crystal Growth. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2010. pp. 1281-1332. ISBN 978-3-540-74182-4.
- [26] ZHANG, J. et al. Evolution of flow pattern defects in boron-doped <100> Czochralski silicon crystals during secco etching procedure. Journal of Crystal Growth 269, 2004, 310-316.
- [27] VANHELLEMONT, J. and C. CLAYES. A theoretical study of the critical radius of precipitates and its application to silicon oxide in silicon. Journal of Applied Physics 62 (9), 1987, 3960 – 3967.
- [28] BORGHESI, A., B. PIVAC, A. SASSELLA and A. STELLA, Oxygen Precipitation in Silicon, Journal of Applied Physics 77 (9), 1995, 4169-4244. ISSN 0021-8979.
- [29] ONO, T., G. A. ROZGONYI, C. AU, T. MESSINA, R. K. GOODALL and H. R. HUFF. Oxygen Precipitation Behavior in 300 mm Polished Czochralski Silicon Wafers. J. Electrochem. Soc. 146 (10), 1999, 3807-3811s.

- [30] HUANG, L. Y., P.C. LEE, C. K. HSIEH, W. C. HSU and C. W. LAN. On the hot-zone design of Czochralski silicon growth for photovoltaic applications. *Journal of Crystal Growth* 261 (4), 2004, 433-443.
- [31] LAN, C., C. HSIEH and W. HSU. *Crystal Growth of Si for Solar Cells. Czochralski Silicon Crystal Growth for Photovoltaic Applications*. Springer, 2010, pp. 25-39. ISSN 1435-1889. ISBN 978-3-642-02043-8.
- [32] NISHI, Y., R. DOERING. *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology*, Second Edition. CRC Press, 2007. ISBN 9781574446753.
- [33] REICHE, M. Dislocation Generation during the Precipitation of Oxygen in Silicon. *Phys. Stat. Sol. (a)* 138, 1993, 409-416.
- [34] TAKAOKA, H., J. OOSAKA and N. INOUE. Stacking faults from oxide precipitates in CZ silicon. *Japanese Journal of Applied Physics* 18, 1979, 179-185.
- [35] VÁLEK, L., D. LYSÁČEK and J. ŠIK. OSF pattern and grown-in precipitates in heavily boron doped silicon. *J. Electrochem. Soc.* 154, 2007, 904-909.
- [36] MARSDEN, K., T. KANDA, O. MASAHIKO, M. HOURAI and T. SHIGEMATSU. Determination of the criteria for nucleation of ring-OSF from small as-grown oxygen precipitates in CZ-Si crystals. *Materials Science and Engineering: B* 36 (1-3), 1996, 16-21.
- [37] MOHR, T. C., L. FEI, M. BANAN and A. BRIANZA. Highly p-doped vacancy dominated silicon wafers substantially free of oxidation induced stacking faults. US20020084451A1. Uděleno 7. 4. 2002.
- [38] LYSÁČEK, D.. *Tenké vrstvy polykrystalického křemíku*. Brno, 2010, disertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [39] NAKAMURA, K., R. SUEWAKA, T. SAISHOJI and J. TOMIOKA. The effect of impurities on the grown-in defects in Cz-Si crystals, (B, C, N, O, Sb, As, P). In: KANETA, H.Y., K. SUMINO. *Proceedings of the Forum on the Science and Technology of Silicon Materials*, 2003, Vols. 25-27, pp. 161.
- [40] PORRINI, M. Impact of antimony doping on microdefect formation in Czochralski grown silicon crystals. *Cryst. Res. Technol.* 40, 2005, 1054-1059.
- [41] KIKUCHI, M., K. TANAHASHI and N. INOUE. Point Defect Generation by Stress Due to Impurity Doping in Silicon Crystal. *Defect in Silicon III*, 1999, pp. 491-498.
- [42] SLATER, J. C.. Atomic Radii in Crystals. *J. Chem. Phys.* 41, 1964, 3199.
- [43] TILLI, M. and A. HAAPALINNA. Properties of Silicon. In: LINDROOS, V., M. TILLI, A. LEHTO and T. MOTOOKA. *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. William Andrew Applied Science publishers, 2010. pp. 3-17. ISBN 9780080947723.
- [44] CHIOU, H. Phosphorus concentration limitation in Czochralski silicon crystals. In: ABE, T. et al. *Proceedings of the Third International Symposium on Defects in Silicon*. Pennington, NJ : Electrochemical Society, c1999. ISBN 1566772230.

- [45] HUANG, H. and S. LIANG. Thermal stress reduction for a Czochralski grown single crystal. *Journal of Engineering Mathematics* 59 (1), 2007, 1-23.
- [46] PRUSSIN, S. Generation and Distribution of Dislocations by Solute Diffusion *J. Appl. Phys.* 32, 1961.
- [47] PÁNEK, P., L. VÁLEK, M. LORENC a J. ŠIK. Fyzikální principy technologie výroby polovodičů [online]. Brno, 2013. Masarykova univerzita [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: is.muni.cz.
- [48] OHNO, Y., Y. TOKUMOTO and I. YONENAGA. Doping effects on stability of stacking faults in silicon crystals. *Thin Solid Films* 520, 2012, 3296-3299.
- [49] PATEL, J. R., L. R. TESTARDI and P. E. FREELAND. Electronic effects on dislocation velocities in heavily doped silicon. *Phys. Rev. B* 13 (8), 1976, 3548.
- [50] VANHELLEMONT, J., K. NAKAMURA, E. KAMIYAMA and K. SUEOKA. Control of Intrinsic Point Defects in Single-Crystal Si and Ge Growth from a Melt. In: YOSHIDA, Y. and G. LANGOUCHE. *Defects and impurities in Silicon Materials*. Springer, 2015, pp. 181-240, ISBN 978-4-431-55799-9.
- [51] SØNDENÅ, R., Y. HU, M. JUEL, M. S. WIIG and H. ANGELSKÅR. Characterization of the OSF-band structure in n-type Cz-Si using photoluminescence-imaging and visual inspection. *Journal of Crystal Growth* 367, 2013, 68-72.
- [52] ZENG, Y., J. CHEN, X. MA, Z. ZENG and D. YANG. Grown-in defects in heavily phosphorus-doped Czochralski silicon. *Physica B* 404, 2009, 4619–4621.
- [53] ZENG, Y., X. MA, D. TIAN, W. WANG, L. GONG, D. YANG a D. QUE. Oxygen precipitation heterogenously nucleating on silicon phosphide precipitates in heavily phosphorus-doped Czochralski silicon. *Journal of Applied Physics* 105, 2009, 145-148.
- [54] BERGHOLZ, W. Grown-in and Process-Induced Defects. In: SHIMURA, F. *Oxygen in Silicon. Semiconductors and Semimetals* 42, 1994, 513-575., ISBN 9780080864396
- [55] ZENG, Y., X. MA, J. CHEN, W. SONG, W. WANG, L. GONG, D. TIAN a D. YANG. Grown-in precipitates in heavily phosphorus-doped Czochralski silicon. *Journal of Applied Physics* 111, 2012, 033520-1 – 5.
- [56] ZHANG, X., C. GAO, M. FU, X. MA, J. VANHELLEMONT and D. YANG. Impact of rapid thermal processing on oxygen precipitation in heavily arsenic and antimony doped Czochralski silicon. *Journal of applied physics* 113, 2013, 163510-1-7.
- [57] FALSTER, R., V. V. VORONKOV and F. QUAST. On the Properties of the Intrinsic Point Defects in Silicon: A Perspective from Crystal Growth and Wafer Processing. *Physica Status Solidi B* 222, 2000, 219-244.
- [58] VORONKOV, V. V. and R. FALSTER. Effect of vacancies on nucleation of oxide precipitates in silicon. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 5, 2003, 387-390.
- [59] KISSINGER, G., J. DABROWSKI, A. SATTLER, C. SEURING, T. MULLER, H. RICHTER and W. VON AMONN. Analytical Modeling of the Interaction of Vacancies and Oxygen for Oxide Precipitation in RTA Treated Silicon Wafers. *J. Electrochem. Soc.* 154, 2007, H454-H459.

- [60] BORIONETTI, G., M. PORRINI and V. V. VORONKOV. Grown-in microdefect distribution in doped silicon crystals. Conference: Ninth International Symposium on Silicon Materials Science and Technology, Philadelphia, Volume: The Electrochemical Society proceedings, 2002, pp. 505.
- [61] SIRTIL, E. and A. ADLER.. Chromic acid-hydrofluoric acid as specific reagents for the development of etching pits in silicon. Z. Metallkd. 52, 1961, 529.
- [62] F 1239-02, Standard Test Methods for Oxygen Precipitation Characterization of Silicon Wafers by Measurement of Interstitial Oxygen Reduction, American Society for Testing and Materials, ASTM International, 2002.
- [63] F 1127-02, Standard Practice for Detection of Oxidation Induced Defects in Polished Silicon Wafers, American Society for Testing and Materials, ASTM International, 2002.
- [64] HULL, R. Properties of Crystalline Silicon, INSPEC, The institution of Electrical Engineers, London, UK ,1999, 809.
- [65] SECCO D'ARAGONA.. F.. Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY - Technical Papers. J. Electrochem. Soc. 119, 1972, 948 – 951.
- [66] WRIGHT JENKINS, M.. A New Preferential Etch for Defects in Silicon Crystals, J. Electrochem. Soc. 124, 1977, 757-762.
- [67] YANG, K.H.. An Etch for Delineation of Defects in Silicon. J. Electrochem. Soc. 131, 1984, 1140.
- [68] SCHIMMEL, D. G.. A Comparison of Chemical Etches for Revealing <100> Silicon Crystal DefectsJ. Electrochem. Soc. 123, 1976, 734 - 741.
- [69] TAKADE, R. et al.. Standardization of test methods for bulk microdefects and denuded zones in annealed CZ silicon. J. Electrochem. Soc. 2, 2006, 471 – 484.
- [70] KISSINGER, G. Oxygen Precipitation in Silicon. In: YOSHIDA, Y. a G. LANGOUCHE. Defects and Impurities in Silicon Materials. Springer Japan, 2015, pp. 273 – 343., ISBN 978-4-431-55799-9.